

CAROLINA ALICE SCHUMANN LERENO

Estudo das reações do etanol em zeólitas ZSM-5 em
atmosferas oxidantes

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins

Araraquara

2024

L615e

Lereno, Carolina Alice Schumann

Estudo das reações do etanolem zeólitas ZSM5 em atmosferas oxidantes / Carolina Alice Schumann Lereno.

-- Araraquara, 2024

92 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Leandro Pierroni Martins

1. Zeólitos. 2. Etanol. 3. Olefinas. 4. Coque. 5. Biocombustíveis. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo das reações do etanol em zeólitas ZSM-5 em atmosferas oxidantes

AUTORA: CAROLINA ALICE SCHUMANN LERENO

ORIENTADOR: LEANDRO PIERRONI MARTINS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. LEANDRO PIERRONI MARTINS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. ANDERSON JOEL SCHWANKE (Participação Virtual)
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UFRGS - Porto Alegre/RS

Dr. IAGO WILLIAM ZAPELINI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP - Rosana

Araraquara, 30 de agosto de 2024

Documento assinado digitalmente
 **LEANDRO PIERRONI MARTINS**
Data: 30/08/2024 10:55:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente
 **ANDERSON JOEL SCHWANKE**
Data: 30/08/2024 11:20:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente
 **IAGO WILLIAM ZAPELINI**
Data: 30/08/2024 12:00:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

IMPACTO POTENCIAL DA PESQUISA

É interessante a obtenção de compostos de ampla aplicabilidade como são as olefinas a partir de fonte renovável como o etanol, principalmente ao se considerar a grande infraestrutura instalada que o Brasil detém.

Espera-se que essa pesquisa possa aprofundar o conhecimento acerca da importante reação ETO catalisada por zeólitas ZSM5 e contribuir para a implementação dessa rota ambientalmente favorável.

POTENTIAL IMPACT OF THE RESEARCH

It is interesting to obtain compounds with broad applicability, such as olefins, from a renewable source such as ethanol, especially considering the large installed infrastructure that Brazil has.

It is expected that this research will be able to deepen the knowledge about the important ETO reaction catalyzed by ZSM5 zeolites and contribute to the implementation of this environmentally friendly route.

DADOS CURRÍCULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Carolina Alice Schumann Lerenó

Nome em citações bibliográficas: Lerenó, C.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

e-mail: alice.lerenó@unesp.br

Instituto de Química - UNESP: Av. Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha,
Araraquara - SP, 14800-900

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharel em Engenharia Química - 2022

Instituto de Química – UNESP

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

“Desilicated ZSM-5 zeolites for catalytic conversion of glycerol into bulky products”.
NAM-26, Chicago, 2019.

“Zeólita ZSM-5 hierárquica para a conversão catalítica do glicerol em produtos mais volumosos e de maior valor agregado”. Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo, 2019.

“Zeólitas hierarquicamente estruturadas preparadas por dessilicalização para reações de valorização do glicerol”. XIII Encontro Regional de Catálise, São Carlos, 2018.

“Obtenção e avaliação catalítica da zeólita ZSM-5 com porosidade hierárquica para a conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado”. XXXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Araraquara, 2019.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

O presente trabalho refere-se ao estudo da reação ETO (*ethanol to olefins*) em zeólitas comerciais com estrutura ZSM5 com diferentes razões Si/Al. A importância dessa reação se deve principalmente ao se considerar a infraestrutura investida na produção de etanol no Brasil e o potencial de ampliação dessa produção a partir da produção de compostos de maior valor agregado como são as olefinas (precursoras em diversos setores da indústria química). As zeólitas comerciais foram calcinadas, para que ocorresse a formação dos sítios ácidos do material, então foram caracterizadas a partir das técnicas de DRX, RMN, fisissorção de nitrogênio e TPD de amônia. Ainda, considerando que a reação ETO leva a formação de depósitos poliaromáticos de coque (que causam a desativação do catalisador) e tendo como base a recente patente obtida pelo grupo de pesquisa (GPCat) acerca da utilização do CO₂ enquanto gás auxiliar que contribuiu para seletividade às olefinas, melhora da conversão e formação do coque ativo, o presente trabalho estudou a ação dos gases de arraste N₂O, O₂ e CO₂, alimentados ao reator concomitantemente com o etanol, como uma forma de controlar o crescimento desse coque. O gás N₂O foi escolhido por ser mais oxidante e um grande excedente industrial (atualmente esse coproduto é queimado na maior parte dos processos) e importante responsável pelas reações de oxidação com o gás ozônio que ocasiona no aquecimento global, diante disso, propor rotas de utilização desse composto é favorável ambiental e economicamente para que seja melhor aproveitado. Ao final, o presente trabalho estudou sobre a constituição do coque formado, buscou definir o comportamento químico da reação e propor as condições ótimas de operação para a obtenção dos produtos de interesse.

Palavras chave: Zeólita, ZSM5, etanol, olefinas, propeno, alquenos, coque, aromáticos, biocombustíveis

ABSTRACT

The present work refers to the study of the ETO (ethanol to olefins) reaction in commercial zeolites with ZSM5 structure with different Si/Al ratios. The importance of this reaction is mainly due to considering the infrastructure invested in ethanol in Brazil and the potential for expanding through the production of compounds with higher added value such as olefins (precursors in several sectors of the chemical industry). The commercial zeolites were calcined, so that the acidic sites of the material were formed, then they were characterized using XRD, NMR, nitrogen physisorption and ammonia TPD techniques. Furthermore, considering that the ETO reaction leads to the formation of polyaromatic coke deposits (which cause the deactivation of the catalyst) and based on the recent patent obtained by the research group (GPCat) on the use of CO₂ as an auxiliary gas that contributed to selectivity to olefins, improving conversion and significantly increasing the formation of active coke, the present work studied the action of the carrier gases N₂O, O₂ and CO₂, feed to the reactor concomitantly with ethanol, as a way of controlling the growth of this coke. N₂O gas was chosen because it is more oxidizing and a large industrial surplus (currently this co-product is burned in most processes) and is important responsible for the oxidation reactions with ozone gas that causes global warming, therefore, proposing routes for using this compound would be environmentally and economically favorable so that it could be better utilized. In the end, the present work studied about the coke composition, sought to define the chemical behavior of the reaction and propose the optimal operating conditions to obtain the products of interest.

Keywords: Zeolite, ZSM5, ethanol, olefins, propylene, alkenes, coke, aromatics, biofuels

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - (a) Produção mundial de etanol em 2020 com os principais países produtores (% global). (b) Oferta de etanol no Brasil nos anos de 2022-2032. (c) Demanda de etanol no Brasil anos de 2022-2032. 19
- Figura 2 – Paralelismo entre as etapas das reações de conversão do metanol e etanol catalisadas pelas zeólitas ZSM5. 21
- Figura 3 - Esquema de formação das zeólitas a partir da substituição dos átomos de Si pelos átomos de Al e o sítio ácido formado na estrutura. 22
- Figura 4 - Esquema de formação das zeólitas ZSM5 com topologia MFI a partir dos agrupamentos: (a) unidades tetraédricas. (b) agrupamentos 5-1. (c) unidades pentasil. (d) cadeia de grupos pentasil. (e) anéis decágonos. (f) agrupamentos de canais perpendiculares entre si (um sistema em um plano paralelo à vista e outro sinusoidal) característicos da estrutura MFI. 24
- Figura 5 - Etapas da reação de conversão do etanol a hidrocarbonetos. Rota I (vermelho): desidratação intra e intermolecular do etanol. Rota II (azul): dimerização do eteno ao buteno. Rota III (verde): formação do propeno e buteno via intermediários alifáticos (menos estáveis) superficiais. Rota IV (laranja): formação de propeno via intermediários aromáticos (mais estáveis) superficiais. 25
- Figura 6 - Esquema da formação do coque nas zeólitas (quando em presença de propeno). Etapas: 1) (vermelho) oligomerização. 2) (azul) isomerização e rearranjo. 3) (verde) quebra. 4) (laranja) transferência de hidrogênio. 5) (lilás) aromatização. 6) (cinza) ciclização. 27
- Figura 7 - Esquema representativo dos processos de obtenção, caracterização e avaliação catalítica dos catalisadores em estudo. 32
- Figura 8 - Esquema representativo da etapa de troca iônica com íons amônio. 33

Figura 9 - Esquema representativo do processo de calcinação.	34
Figura 10 - Técnicas de análise empregadas para a caracterização dos materiais.	34
Figura 11 - Esquema representativo da etapa de avaliação catalítica dos catalisadores em estudo.	37
Figura 12 - Esquema representativo dos processos de extração do coque total (a partir da digestão da estrutura da zeólita) e posterior análise dos compostos extraídos por GC/MS.	38
Figura 13 - Difração de raios-X com Refinamento de Rietveld das amostras de zeólitas ZSM5 com diferentes razões Si/Al.	40
Figura 14 - Isotermas de fisissorção de N ₂ das amostras com diferentes razões Si/Al.	42
Figura 15 – (a) Curvas da distribuição do tamanho de partícula referentes as imagens de MEV das amostras (b) Si/Al = 11. (c) Si/Al = 15. (d) Si/Al = 40. (e) Si/Al = 140.	43
Figura 16 - Caracterização dos sítios ácidos por RMN de ²⁷ Al.	44
Figura 17 - Medidas de dessorção de amônia a temperatura programada.	45
Figura 18 - Conversão (%) e seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 em com diferentes razões Si/Al (450 °C, 3 h, N ₂).	48
Figura 19 – Seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 com diferentes razões Si/Al (Si/Al = 11, 15, 40 e 140) atuando como catalisador.	49
Figura 20 - Seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 em diferentes temperaturas (T = 190, 300, 400, 450 e 550 °C).	50

- Figura 21 – Conversão (%) e seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 em diferentes temperaturas ($T = 190, 300, 400, 450$ e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$). 53
- Figura 22 - Conversão (%) e seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 em diferentes atmosferas oxidantes ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h). 53
- Figura 23 - Comparativo dos resultados da reação ETO ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$, TOS = 12 h) quando em diferentes atmosferas oxidantes (N_2 , CO_2 , N_2O e O_2): (a) relação entre seletividades propeno/eteno na ZSM5 pelo TOS. (b) quantidade total de propeno produzida após 12 h. 54
- Figura 24 - TGA para amostras de ZSM5 com coque referente às diferentes razões Si/Al para as amostras que catalisaram a reação ETO nas condições de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h, N_2 como gás de arraste. Atmosfera de análise: ar sintético. 56
- Figura 25 - TGA para amostras de ZSM5 com coque referente à diferentes temperaturas de reação ($190, 300, 400, 450$ e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) para as amostras que catalisaram a reação ETO nas condições de Si/Al = 15, 3 h, N_2 como gás de arraste. Atmosfera de análise: ar sintético. 57
- Figura 26 - TGA para amostras de ZSM5 com coque referente às diferentes atmosferas oxidantes (N_2 , CO_2 , N_2O e O_2) para as amostras que catalisaram a reação ETO nas condições de Si/Al = 15, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h. Atmosfera de análise: ar sintético. 59
- Figura 27 - TGA para a amostra de ZSM5 com coque referente as diferentes atmosferas oxidantes no momento da análise de TGA ($\text{N}_2 + \text{O}_2$, CO_2 , N_2O e O_2) para a zeólita com razão Si/Al = 15, que catalisou a reação ETO nas condições: $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h, N_2 como gás de arraste. 61
- Figura 28 - Esquema da distribuição dos compostos constituintes do coque formado a partir da reação ETO em diferentes temperaturas: a) $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. c) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. d) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. e) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. 63

Figura 29 - Esquema de dinâmica de formação de coque nos canais da zeólita ZSM5 em analogia aos microreatores NRB (nanoreator em batelada) e NRC (nanoreator contínuo). 64

Figura 30 - DRX *operando* relacionado as temperaturas da reação ETO. Linhas: A (preta); T = 550 °C. B (laranja): T = 450 °C. C (verde): T = 400 °C. D (azul): T = 300 °C. E (lilás): T = 190 °C. Colunas se referem a mesma faixa de 2θ (°): I) 3,5 – 5. II) 8,5 – 9,3. III) 11,4 – 11,9. IV) 13,1 – 13,6. V) 14,7 – 15,5. VI) 22 – 23. 69

Figura 31 - Curvas de equilíbrio de Gibbs para as reações de desidratação do etanol com formação de (a) DEE e (b) DEE e propeno. 70

Figura 32 - Curvas experimentais da vazão molar pela temperatura com formação de (c) DEE, eteno e propeno e (d) C4, C5 e hidrocarbonetos maiores. 72

Figura 33 - Proposta de mecanismo da reação ETO na superfície da zeólita. 75

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Parâmetros cristalográficos das células unitárias da zeólita ZSM5 quando nas conformações ortorrômbica, monoclínica e tetragonal. 28
- Tabela 2 - Parâmetros de rede da estrutura cristalina (em Å) das zeólitas ZSM5 obtidos por Refinamento de Rietveld dos difratogramas. 40
- Tabela 3 - Parâmetros texturais obtidos a partir das isotermas de fisissorção de N₂. Diâmetro médio relativo de poros. Área superficial total por BET. Volume de microporos por t-plot. 42
- Tabela 4 - Valores referentes aos picos de maior intensidade alusivos à distribuição do tamanho de partícula. 43
- Tabela 5 - Quantificação da amônia dessorvida ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) em Baixa Temperatura BT (100 - 300 °C) e em Alta Temperatura AT (300 - 500 °C) e os sítios totais correspondentes. 45
- Tabela 6 - Cronograma das atividades a serem desenvolvidas por mês, durante a vigência da bolsa. 83

ABREVIATURAS E SIGLAS

MFI: Mobil-type five

ZSM5: Zeolite Socony Mobil-5 (pertencente à família MFI)

a, b, c, α , β , γ : parâmetros de rede da estrutura zeolítica

BJH: Barret-Joyner-Halenda

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

RMN: Ressonância Magnética nuclear

DRX: Difractometria de Raios-X

TPD: Dessorção de amônia a temperatura programada (*temperature programmed desorption*)

GCMS: Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (*gas chromatography–mass spectrometry*)

HCP: Piscina de hidrocarbonetos (*hydrocarbon pool*)

DEE: Éter dietílico

NRB: Nanoreator em batelada

NRC: Nanoreator contínuo

TOS: Tempo de reação (*time on stream*)

C4/C5: Hidrocarbonetos com até 4 ou 5 átomos de carbono

Si/Al: Proporção de átomos de Si e Al na fórmula unitária da estrutura da zeólita

Identificação das amostras:

ZSM5-11: Zeólita comercial Zeolyst® com razão Si/Al = 11,5

ZSM5-15: Zeólita comercial Zeolyst® com razão Si/Al = 15

ZSM5-40: Zeólita comercial Zeolyst® com razão Si/Al = 40

ZSM5-140: Zeólita comercial Zeolyst® com razão Si/Al = 140

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3 OBJETIVOS	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Simulação no reator de Gibbs	33
4.2 Preparo dos materiais	33
4.3 Caracterização dos materiais	34
4.3.1 Difração de Raios X	35
4.3.2 Fisissorção de Nitrogênio	35
4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear	36
4.3.4 Dessorção de Amônia em Temperatura Programada	36
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	36
4.4 Testes catalíticos	37
4.5 Estudo do coque	38
4.5.1 Termogravimetria (TGA)	39
4.5.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Caracterização dos catalisadores	40
5.2 <i>Resultados catalíticos</i>	46
5.3 <i>Estudo sobre a evolução do coque</i>	55
5.3.1 Avaliação dos grupos constituintes do coque	55
5.3.2 Avaliação da composição do coque	62
5.3.3 Proposta de dinâmica de oclusão	64

5.3.4 Avaliação da deformação estrutural	67
5.4 Proposta de mecanismo	70
6 CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	78
Plano de atividades a serem desenvolvidas para o próximo período	82
Apêndice A – Calibração do cromatógrafo e Balanço de carbono dos testes catalíticos	I
Apêndice B – Equação de Equilíbrio de Gibbs	III
Apêndice C – DRX <i>operando</i> $T_{\text{reação}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, (Si/Al = 15, TOS = 3 h)	V
Apêndice D – DRX <i>operando</i> $T_{\text{reação}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, (Si/Al = 15, TOS = 3 h)	VI
Apêndice E – DRX <i>operando</i> $T_{\text{reação}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (Si/Al = 15, TOS = 3 h)	VII
Apêndice F – DRX <i>operando</i> $T_{\text{reação}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, (Si/Al = 15, TOS = 3 h)	VIII
Apêndice G – DRX <i>operando</i> $T_{\text{reação}} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, (Si/Al = 15, TOS = 3 h)	IX

1 INTRODUÇÃO

Combustíveis provenientes da biomassa como é o etanol já causam um impacto significativo na emissão de carbono no planeta ao se considerar, principalmente, os períodos de emissão e reassimilação do carbono emitido, que variam da ordem de uma safra, enquanto com o uso de combustíveis fósseis esse ciclo se estende a milênios. O Brasil já apresenta grande capacidade instalada de produção de etanol (decorrente do grande investimento advindo do programa Proálcool) e, ao se considerar o beneficiamento do etanol a partir de sua conversão em produtos de maior valor agregado (como as olefinas), o país revela também um grande potencial de expansão desse setor.[1,2]

As olefinas são importantes precursores de diversos compostos da indústria químicas com destaque aos constituintes das indústrias de solventes, tintas e vernizes, plásticos em geral, isolantes e anti congelantes.[3] As olefinas são alquenos alifáticos de cadeia curta que podem reagir de diversas maneiras e atuar em diversas reações como hidrogenação, substituição, ciclização, aromatização e polimerização.[3]

Entretanto, esses importantes e largamente utilizados compostos são obtidos atualmente a partir de reações de craqueamento de hidrocarbonetos maiores provenientes do petróleo. Dessa forma, com o intuito de diminuir essa dependência, o estudo da síntese de olefinas a partir da biomassa vem ganhando notoriedade, representando grandes vantagens ambientais e econômicas.[1,3]

Com relação às reações ETO (*etanol to olefins*) e ETG (*etanol to gasoline*), apresentam importância econômica e similaridade com as já conhecidas e bem-sucedidas reações de conversão do metanol MTH (*metanol to hydrocarbons*) e MTO (*metanol to olefins*).[4] No entanto, existem diferenças nas etapas reacionais do etanol em comparação com o metanol, pois foi verificado que as reações com etanol são mais estáveis e mais seletivas.[5]

Desta forma, foi estudada a reação ETO e proposto condições ótimas da reação a partir da qual pôde-se propor o mecanismo do processo. As reações foram

estudadas na estrutura zeolítica da forma ZSM5 (com diferentes razões Si/Al) por apresentarem maior seletividade e conversão.

A zeólita ZSM5 estudada apresenta duas redes de canais paralelos com poros elípticos decagonais com diâmetros de 0,54 a 0,56 nm e cavidades de 0,9 nm.[6]

O produto de maior interesse é o propeno, entretanto diversos outros compostos são formados através da reação ETO. No decorrer da reação há a formação de um ciclo autocatalítico conhecido como HCP (*hydrocarbon pool*) que são compostos com maior cadeia carbônica, produto da reação ETO que atuam como centros ativos e potencializam a formação dos demais produtos da reação.[4]

A ação do HCP ocorre até um ponto ótimo a partir da qual há a oclusão dos poros e desativação dos sítios ácidos locais do catalisador; neste processo a estrutura zeolítica tende a entumecer e deformar por causa do crescimento das espécies de coque nos poros. Com base nisso, fez-se o estudo do coque (embasado por trabalhos de Guisnet e colaboradores) para a verificação do coque ativo e associação às condições ideais de operação.[7]

Ainda, fez-se uso de gases auxiliares oxidantes para controle da formação de coque (O_2 , CO_2 e N_2O) fundamentado por recente patente do grupo de pesquisa que provou a eficácia, quando do uso de CO_2 como gás auxiliar, da formação do coque ativo com consequente aumento do tempo em que o catalisador é ativo aos produtos de interesse.[5]

O uso de gás auxiliar N_2O foi escolhido dado que corresponde a 3,8% do total das emissões que causam danos à camada de ozônio e por ser um importante excedente dos processos industriais como subproduto da decomposição do ácido nítrico.[1,8]

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os processos químicos derivados da biomassa vêm tendo grande incentivo com vista à diminuição da emissão de gases de efeito estufa de fontes não renováveis, principalmente daqueles que envolvem combustíveis fósseis com ciclo estendido em milênios.[1] Nos processos com fontes da biomassa, os átomos de carbono são assimilados por meio da fotossíntese, compondo um ciclo completo em etapas de emissão e assimilação com período de duração de uma safra.[1]

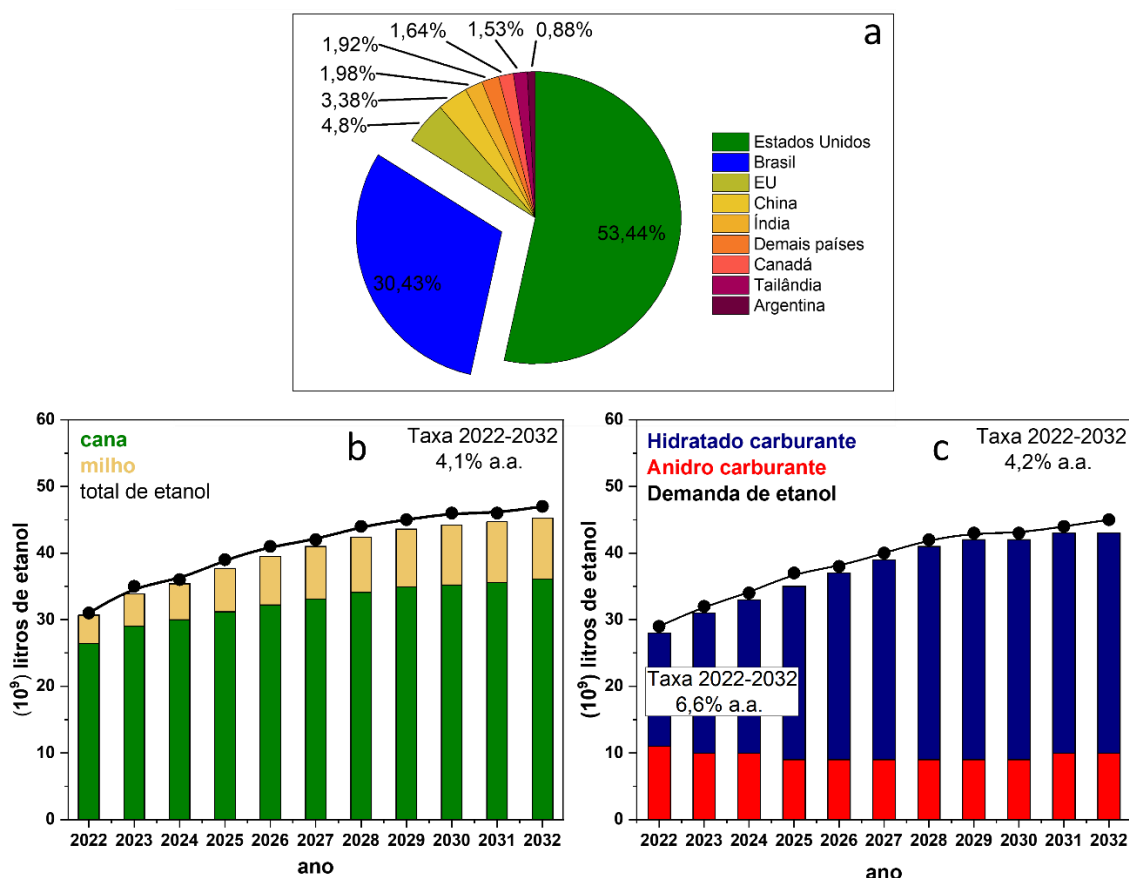
No que tange alguns incentivos, destaca-se a produção de etanol e sua utilização como combustível. No Brasil, o etanol é produzido por duas rotas. No etanol de primeira geração a produção advém da transformação de açúcares em álcool a partir dos processos de trituração e moagem de cana-de-açúcar, fermentação e destilação. No etanol de segunda geração utiliza-se as estruturas não alimentares dos vegetais como fonte de matéria prima, por serem ricas em celulose, hemicelulose e lignina essas estruturas são mais rígidas, sendo necessárias as etapas de pré-tratamento a vapor e hidrólise para disponibilizar os açúcares fermentescíveis.[1,3]

Na Figura 1a está representada a produção global de etanol em 2020. O Brasil esteve em segundo lugar, com 30,4% da produção mundial, sendo os EUA o primeiro com 53,4%. O maior desenvolvimento de produção de etanol no Brasil ocorreu em 1975, após o embargo do petróleo em 1973, em que teve início o programa de incentivo do biocombustível no país. Em 2003 o Brasil começou a produzir e comercializar veículos movidos a álcool e gasolina (flex), o que aumentou sua comercialização. Em 2005 começou a exportar de forma crescente grandes volumes de etanol.[2,9,10]

Nas Figura 1 b e c estão expostas as perspectivas de produção e demanda crescentes de etanol, respectivamente. A oferta até 2032 tende a aumentar 4,1% a.a. e a demanda 4,2% a.a. no mesmo período. Esse aumento de demanda se destina principalmente ao acréscimo na porcentagem de etanol na mistura de etanol e gasolina destinada aos veículos automotores, de 32% em 2022 para 48% em 2032. Destaca-se também a demanda para usos não carburantes (em bebidas, cosméticos,

produtos farmacêuticos, produtos oxigenados e alcoolquímicos) com 1,2 bilhão de litros previstos para 2032.[2,9,10]

Figura 1 - (a) Produção mundial de etanol em 2020 com os principais países produtores (% global). **(b)** Oferta de etanol no Brasil nos anos de 2022-2032. **(c)** Demanda de etanol no Brasil anos de 2022-2032.



Fonte: Adaptado de a RFA, 2020[10] b e c EPE, 2022.[9]

Associado à grande disponibilidade desta fonte renovável, grande potencial produtivo que o país detém e infraestrutura instalada, o desenvolvimento de produtos de maior valor agregado a partir do etanol é uma iniciativa extremamente promissora.[2]

Os processos de obtenção de olefinas e, até mesmo, de aromáticos a partir de álcoois de cadeia curta tiveram início com a descoberta das reações conhecidas como MTG (*methanol to gasoline*) e MTO (*methanol to olefins*). A reação MTG, desenvolvida

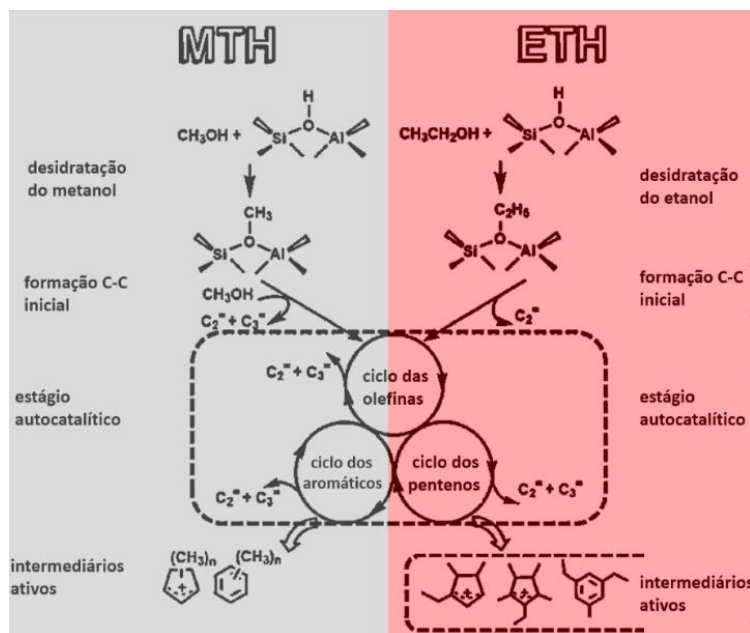
pela Mobil em 1977, se processava sob temperatura de 400 °C, altas pressões de metanol e a zeólita ZSM5 (*Zeolite Socony Mobil - five*) como catalisador, em que os produtos principais eram compostos análogos aos da gasolina (hidrocarbonetos aromáticos e lineares). Processos posteriores em temperaturas de 500 °C resultaram em olefinas (propileno, buteno e etileno) sendo esta reação classificada como MTO.[11,12]

A produção de compostos de maior valor agregado a partir do etanol projetou-se como um objetivo necessário e surgiram estudos com as reações de obtenção de olefinas e gasolina (ETG e ETO). A síntese de hidrocarbonetos a partir do etanol é baseada em estudos desde o período de 1783 a 1797. A primeira planta industrial foi construída em Bitterfield na Alemanha em 1913, em que o produto principal era o etileno destinado para produzir etano para refrigeração. Desde então inúmeras plantas foram construídas sob as insígnias da Halcon/Scientific Design, ICI, ABB Lummus, Petrobras, Solvay, Petron Scientech e Union Carbide[12] Inicialmente o ácido fosfórico suportado e a alumina eram os principais catalisadores, posteriormente as zeólitas assumiram essa posição (principalmente a ZSM5) devido, principalmente, a sua maior seletividade, além de um mais lento envenenamento por coque, alta estabilidade hidrotérmica e facilidade de regeneração.[13,14,15]

Em termos do prosseguimento da reação, pode-se propor um paralelo entre as reações de conversão do metanol e do etanol a olefinas e hidrocarbonetos superiores, como consta na Figura 2.[4] Em ambas reações há inicialmente a adsorção do álcool na superfície da zeólita e sua consequente desidratação, estudos recentes por simulação indicam que o prosseguimento da reação não se dá até que o álcool seja completamente desidratado e o produto da desidratação adsorvido na superfície do catalisador.[4,14,15]

A partir da formação dos compostos com dois e três carbonos adsorvidos na zeólita, tem-se o início da etapa autocatalítica conhecida como piscina de hidrocarbonetos (*hydrocarbon pool*)[4] com a posterior conversão para os produtos de interesse da reação.

Figura 2 – Paralelismo entre as etapas das reações de conversão do metanol e etanol catalisadas pelas zeólitas ZSM5.



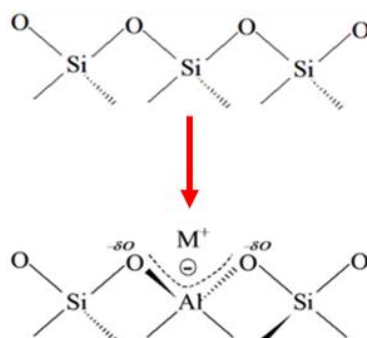
Fonte: Adaptado de ZENG, 2022.[4]

Com relação aos catalisadores em estudo, as zeólitas são boas candidatas para as reações de conversão dos álcoois de cadeia curta a olefinas por apresentarem as características de grande área específica (favorável pois uma grande área de superfície torna os sítios ácidos presentes disponíveis para atuarem como catalisador) e força ácida comparável ao do ácido sulfúrico concentrado, além de não serem corrosivas.[16] As zeólitas podem ainda funcionar como peneiras moleculares ao permitir o acesso preferencial de moléculas de pequeno diâmetro cinético ao interior de seus poros e, conseqüentemente, aos sítios ácidos. Para moléculas que se aproximam do diâmetro dos poros do catalisador haverá maior tempo de permanência do complexo ativado no interior dos poros, levando à formação de produtos que não ocorreriam em espaços não confinados e, desta forma, aumenta-se a seletividade ao produto desejado.[16,17]

As propriedades ácidas nas zeólitas provém da substituição das cargas 4+ dos átomos de silício que, arranjados tetraedricamente com o oxigênio, formam uma estrutura neutra, por átomos de alumínio que também se arranjam tetraedricamente com o átomo oxigênio, mas causam um excesso de carga negativa

local na estrutura cristalina, que é neutralizada por cátions e prótons, criando assim sítios de acidez de Brønsted (Figura 3). Já a acidez de Lewis é obtida a partir de átomos de alumínio que se localizam fora da rede cristalina.[17,18,19]

Figura 3 - Esquema de formação das zeólitas a partir da substituição dos átomos de Si pelos átomos de Al e o sítio ácido formado na estrutura.



Fonte: Adaptado de Martins, 2006.[18]

Ainda, nem todos os sítios de acidez de Brønsted detêm a mesma energia e, portanto, apresentam diferentes estabilidade e força ácida, mesmo em uma mesma estrutura com razão Si/Al fixa há uma distribuição de energia pelo interior do material. Quando se analisa o efeito da variação da proporção Si/Al observa-se que quando a proporção de silício na estrutura aumenta a energia dessas estruturas diminui, indicando maior estabilidade.[20]

Essa energia relativa pode ser relacionada a topologia e composição dos materiais principalmente ao se considerar as formações das unidades tetraédricas. Quanto maior quantidade de átomos de alumínio na estrutura a distância entre as ligações é encurtada, ocasionando maior proximidade das densidades eletrônicas dos orbitais atômicos e, portanto, maior energia local.[20] Esse aspecto é principalmente observado na superfície e quando há defeitos estruturais, podendo explicar a existência de sítios preferenciais com diferente acidez relativa para um mesmo material.[20,21]

Com relação a superfície externa e os defeitos estruturais, três grupos principais são formados: I) aluminas extra rede (AlO_4) caracterizados por serem tetraedros isolados de alta energia. II) grupos silanóis (SiOH) ou grupos de terminação OH. III) grupos de acidez limite ou de Lewis (SiOHAl), esses sítios apresentam alta densidade eletrônica que potencializam os grupos da rede a ele ligados, formando assim grupos de acidez de Brønsted de alta força.[21]

Estruturalmente, as zeólitas apresentam os arranjos tetraédricos de óxidos de silício ou alumínio que, quando organizadas em sua forma tridimensional, formam microporos e canais capazes de atuar como peneiras moleculares e catalisadores por adsorção devido às suas propriedades ácidas.[21,22,23]

As propriedades de adsorção na camada interfacial fluido-sólido são devidas às interações de Van de Waals e ligações de hidrogênio. Entretanto o fator estrutural é determinante na estabilização das moléculas, sendo que poros menores tendem a estabilizar mais efetivamente os estados de transição do que poros maiores.[21,23,24]

As propriedades de adsorção e efeito estrutural, associada ao fator do diâmetro cinético das moléculas no meio reacional, conferem às zeólitas capacidade de atuarem como peneiras moleculares seletivas (tanto de reagentes, quanto de produtos) através da equivalência entre a estrutura molecular e o limite estrutural do material. Essa seletividade pode ser de três tipos principais: I) de reagente: quando apenas um dos reagentes tem a possibilidade de entrar na estrutura e formar o produto desejado. II) de produto: quando vários produtos podem ser formados, mas alguns são mais suscetíveis à saída, o que acaba por selecioná-los. III) de estado de transição: quando a zeólita induz a formação de um estado de transição favorável à reação final desejada. Esse estado de transição também pode ser moldado por facilidade de difusão ou quebra de uma molécula maior, com seletividade aos produtos dessa etapa, como ocorre na ZSM5.[16,21,23,24] Este efeito de difusividade também foi verificado para zeólitas ZSM5 para a obtenção de olefinas.[25]

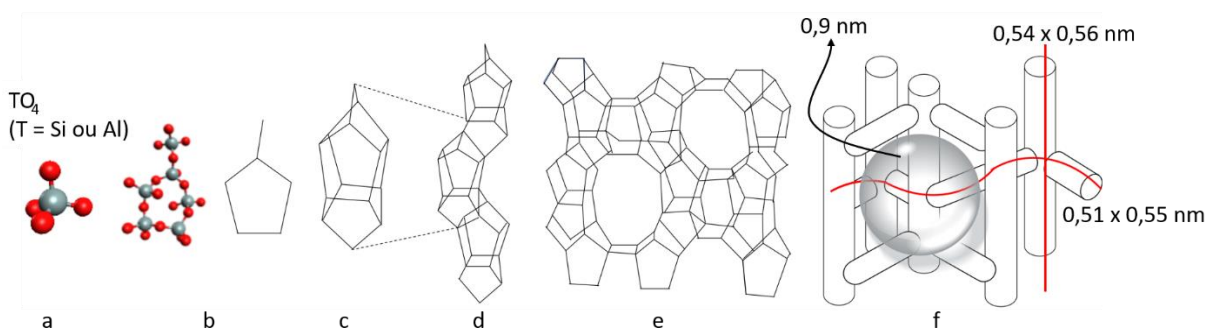
Outro ponto importante que garante a estabilidade dos estados de transição é a solvatação das moléculas de reagente na superfície da zeólita por água e/ou por outras moléculas de reagente. Estudos recentes feitos por simulações[26] indicam que

a solvatação por água estabiliza as moléculas de reagente na superfície do material, essa estabilização ocorre a partir da formação de clusters em que o reagente apresenta energia de Gibbs menor em relação à sua forma livre sendo, portanto, mais passível de ser atacado e a reação prosseguir de forma efetiva.[26]

Entretanto, quando a água adsorve diretamente nos sítios ácidos da estrutura da zeólita há uma diminuição da acidez efetiva disponível, pois ocorre uma indisponibilidade local dos sítios ácidos o que faz com que as moléculas de reagente não possam acessá-los, diminuindo a eficiência do processo reacional.[26]

A família de zeólitas MFI (Mobil-type five) foram descobertas primeiramente pela Mobil em 1972[6] apresentam uma composição geral de $M_{xn}[(AlO_2)_x(SiO_2)_{96-x}] \cdot 16H_2O$.[6,27] São formadas a partir de unidades tetraédricas (Figura 4a), que se unem e formam agrupamentos do tipo 5-1 (Figura 4b). As unidades pentasil são formadas a partir do agrupamento dos grupos 5-1 (Figura 4c). A cadeia dos grupos pentasil (Figura 4d) forma as estruturas decagonais característica da MFI (Figura 4e). A zeólita com estrutura MFI é caracterizada por dois sistemas de canais que se cruzam, um paralelo à vista e outro senoidal com poros elípticos formados por anéis decágonos de dimensões 0,54 x 0,56 nm (retos) e 0,51 x 0,55 nm (sinusoidais).[6,22] Os poros formados pelos canais apresentam cavidades de aproximadamente 0,9 nm (Figura 4f).[6,22,28,29]

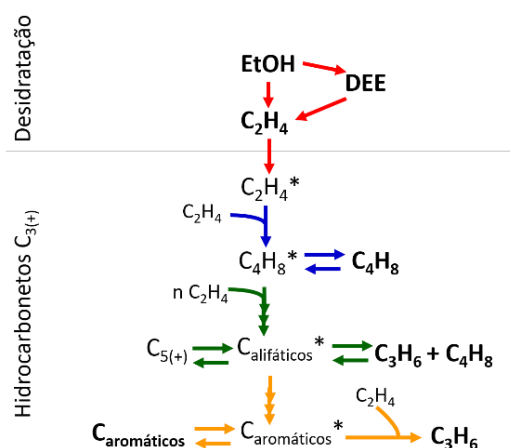
Figura 4 - Esquema de formação das zeólitas ZSM5 com topologia MFI a partir dos agrupamentos: **(a)** unidades tetraédricas. **(b)** agrupamentos 5-1. **(c)** unidades pentasil. **(d)** cadeia de grupos pentasil. **(e)** anéis decágonos. **(f)** agrupamentos de canais perpendiculares entre si (um sistema em um plano paralelo à vista e outro sinusoidal) característicos da estrutura MFI.



Fonte: Adaptado de Zoubida, 2018[6] e Catuzo, 2020.[27]

Quando a zeólita ZSM5 atua como catalisador na reação de formação de olefinas a partir do etanol dois diferentes processos podem ser observados (Figura 5): I) desidratação do etanol e II) produção de outros hidrocarbonetos. A desidratação do etanol pode ocorrer por duas vias: por desidratação intramolecular, formando eteno, ou por desidratação bimolecular resultando em éter dietílico (DEE), que em seguida é convertido a olefinas.[14,15]

Figura 5 - Etapas da reação de conversão do etanol a hidrocarbonetos. **Rota I (vermelho)**: desidratação intra e intermolecular do etanol. **Rota II (azul)**: dimerização do eteno ao buteno. **Rota III (verde)**: formação do propeno e buteno via intermediários alifáticos (menos estáveis) superficiais. **Rota IV (laranja)**: formação de propeno via intermediários aromáticos (mais estáveis) superficiais.



Fonte: Adaptado de Borght, 2016.[14,15]

Estudos de simulação por DFT (*Density Functional Theory*)[14,15] demonstraram que durante a desidratação do etanol a superfície do catalisador é quase completamente coberta com DEE adsorvido, isso ocorre devido ao maior coeficiente de adsorção no equilíbrio do DEE, na sequência: DEE > Etanol > Eteno > Água > 1-Buteno, sendo a razão entre o DEE e o 1-Buteno na ordem de 10^5 . [14] Após a quase completa desidratação, os sítios ativos ficam disponíveis para a produção de cadeias mais longas de hidrocarbonetos.[14,15]

O mecanismo para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, conhecido como piscina de hidrocarbonetos (*hydrocarbon pool* - HCP), se dá a partir da formação

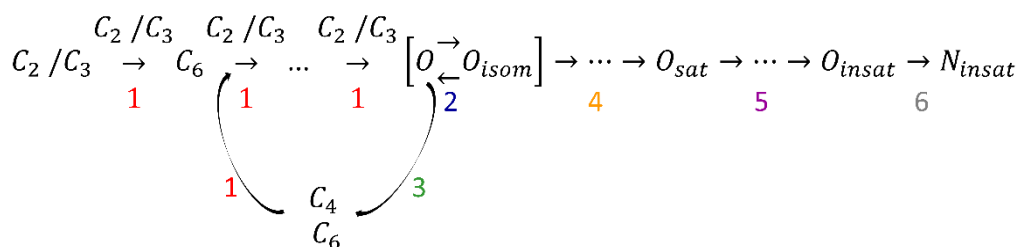
de compostos aromáticos no interior dos poros do catalisador que passam a atuar como novos centros catalíticos.[14,15,30]

Estudos recentes indicam que o início da HCP se dá a partir da formação de compostos com heteroátomos oxigenados[31,32,33], que passam a atuar como centros inicializadores de aromatização por terem maior tendência a se adsorverem nos sítios ácidos de Brønsted da zeólita.[32,33] Esse comportamento se deve aos elétrons não emparelhados do oxigênio que tendem a estabelecer uma pseudoprotonação com a zeólita através dos sítios ácidos de Brønsted da estrutura. Essa adsorção facilitada estabelece a sequência de formação dos compostos alifáticos a aromáticos que compõem a HCP.[31,32,33]

Os hidrocarbonetos superiores formados auxiliam na sequência de formação dos compostos de interesse devido, principalmente, a formação de carbocátions[7] Os carbocátions passam a atuar como centros catalíticos por induzirem a formação das ligações C-C.[7] A tendência de formação das ligações C-C mediada pelos carbocátions deve-se a existência dos orbitais hibridizados sp^3 não emparelhados (ao se tratar de aromáticos e alifáticos cíclicos) que, por estarem disponíveis e passíveis de receberem elétrons, são mais reativos e têm maior tendência em estabelecer ligações C-C.[34,35]

O mecanismo de formação do coque nas zeólitas (quando em presença de propeno) pode ser esquematizado como ilustrado na Figura 6, sendo formado a partir das reações de: 1) oligomerização (vermelho), com aumento da cadeia a partir dos compostos precursores de cadeia curta (propeno e eteno), 2) isomerização e rearranjo (azul) dos oligômeros formados, buscando a estrutura de maior estabilidade, 3) quebra (verde) da cadeia dos oligômeros com a formação de novos hidrocarbonetos, 4) transferência de hidrogênio (laranja) resultando na ciclização das cadeias de hidrocarbonetos com formação de alicíclicos, 5) transferência de hidrogênio (lilás) resultando na etapa de aromatização com formação de oligômeros insaturados, 6) ciclização (cinza) com formação de compostos naftalénicos insaturados.[7,36]

Figura 6 - Esquema da formação do coque nas zeólitas (quando em presença de propeno). Etapas: **1) (vermelho)** oligomerização. **2) (azul)** isomerização e rearranjo. **3) (verde)** quebra. **4) (laranja)** transferência de hidrogênio. **5) (lilás)** aromatização. **6) (cinza)** ciclização.



Fonte: Adaptado de Guisnet. 2011.[7,36]

Quando crescimento dos hidrocarbonetos que compõem a HCP nos poros da zeólita atinge o limite do diâmetro de seus poros ocorre sua condensação, gerando compostos poliaromáticos que ocluem os poros e impedem a difusão das moléculas pelos canais da estrutura da zeólita, o que provoca sua desativação. Esses compostos poliaromáticos são chamados de coque, eles podem se formar na superfície externa dos cristais da zeólita (coque externo) ou no interior de seus poros (coque interno).[7,36] O local de deposição desses compostos aromáticos e, portanto, a disponibilidade para extração por solvente orgânico (como diclorometano, por exemplo) direciona os conceitos e a metodologia de extração dos coques externo e interno desenvolvidos por Guisnet e colaboradores.[7,36]

Em termos gerais, é recorrente a existência de moléculas de maior volume, peso molecular e maior aromaticidade nos compostos constituintes do coque interno.[7,31,36] Esse comportamento indica que a reação se processa inicialmente no interior do catalisador até que haja a formação das espécies limites que ocluem os poros do catalisador, a reação então avança em direção à superfície do material onde passa a ser formado o coque externo, mais disponível à extração, e normalmente sendo constituído por moléculas de maior linearidade. [7,31,36]

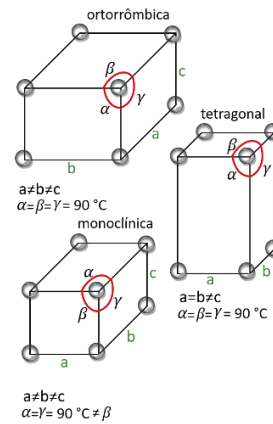
Silva[31] mostrou em estudo recente que o coque externo, formado quando zeólitas ZSM5 atuam como catalisadores da reação MTH, é composto majoritariamente por heterocompostos de cadeia longa com poucas ramificações e insaturações. O coque interno é formado principalmente por compostos heteropolicíclicos aromáticos de até quatro anéis.[31]

Quando a reação se processa em baixas temperaturas ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), a formação de coque depende principalmente das etapas de condensação e rearranjo (sendo composto principalmente por espécies alifáticas de cadeia curta) enquanto que em temperaturas mais altas ($> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) é dependente sobretudo das etapas de transferência de hidrogênio (principalmente quando em catálise ácida), condensação e rearranjo (resultando com que o coque seja constituído majoritariamente por espécies poliaromáticas).[7,36]

Consta na literatura que a formação dos compostos de coque na zeólita alteram sua forma cristalográfica pela oclusão e posterior tensionamento dos poros da estrutura. A estrutura cristalográfica da MFI é classificada como ortorrômbica (grupo espacial $Pnma$ número 62).[37] Se silicalita, a estrutura cristalográfica pode passar para monoclinica após a calcinação (grupo espacial $P2_1/n$)[38], devido a remoção dos direcionadores da estrutura nesse processo. Quando atuando como catalisador, após a reação, a zeólita com estrutura ZSM5 tem seu padrão cristalográfico alterado: há a passagem da estrutura ortorrômbica para a forma tetragonal (número 94, grupo espacial $P4_22_12$) quando a amostra está coqueada, um grupo espacial de maior simetria.[39,40] Os parâmetros de rede de tais condições são exibidos na Tabela 1. Importante notar que é possível regenerar o catalisador após o processo térmico de calcinação.[39,40]

Tabela 1 – Parâmetros cristalográficos das células unitárias da zeólita ZSM5 quando nas conformações ortorrômbica, monoclinica e tetragonal.

ZSM5	Parâmetros (Å)			Ângulos ($^{\circ}$)		
	a	b	c	α	β	γ
Ortorrômbica [37]	20.0900	19.7380	13.1420	90,000	90,000	90,000
Monoclinica [38]	19.879	20.107	13.369	90,00	90.67	90,00
Tetragonal [39]	19,965	19,965	13,380	90,000	90,000	90,000



ortorrômbica

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$

monoclinica

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$

tetragonal

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$

No que tange a desativação do catalisador pelas espécies de coque nele depositadas, as causas podem ser agrupadas em cinco tipos principais, a saber: I) envenenamento por forte quimissorção nos sítios ativos, II) formação de depósitos, III) alterações químicas e estruturais dos catalisadores por ação química (depósito do coque que altera a estrutura cristalográfica do material, por exemplo), IV) alterações químicas e estruturais dos catalisadores por força mecânica (atrito, abrasão e erosão entre as partículas do material, por exemplo), V) lixiviação dos sítios ativos (principalmente quando os reagentes estão em fase líquida).[7] Nas zeólitas as três principais causas de desativação são: I) pelo envenenamento dos sítios pelos poliaromáticos confinados nos poros, II) pelos depósitos de reagentes pesados na superfície ou nos gargalos dos poros, impedindo a difusão dos reagentes e/ou produtos pelo interior do catalisador, III) mudanças nas características cristalográficas quando da presença de coque na estrutura.[7]

Para que a desativação do catalisador seja amenizada algumas alterações podem ser implementadas no processo: I) as condições reacionais podem ser alteradas. II) A estrutura da zeólita modificada (estudos demonstram que a formação de mesoporos na estrutura originalmente microporosa da zeólita através dos processos de dessilicalização, ataque por base, e de desaluminização, ataque por ácido, melhora a estabilidade catalítica do material devido ao aumento das propriedades difusionais).[41] III) A atmosfera da reação pode ser modificada.[5,42,43]

No que tange a mitigação da desativação pela alteração da dinâmica da evolução do coque, uma patente de 2022[5] mostrou a eficiência da utilização do CO₂ como gás auxiliar nas reações de etanol e metanol a hidrocarbonetos. Foi constatado que a presença de um gás oxidante leve permitiu o acréscimo da formação de coque ativo com o consequente rendimento das olefinas leves (aumento do rendimento em até 10% em relação à reação que se processou em presença de gás inerte) e aumento do tempo de vida do catalisador.[5]

No presente trabalho foram estudados os efeitos das atmosferas de O₂, CO₂, N₂O e N₂. O uso do N₂O foi considerado por ser o mais oxidante dentre os gases em estudo[44,45] e também pelo apelo ambiental: dado que corresponde a 3,8% do total

das emissões que causam danos à camada de ozônio[1] e ser um grande excedente dos processos industriais como subproduto da decomposição do ácido nítrico.

Com relação à literatura disponível quanto ao uso de N_2O em reações catalisadas por zeólitas, destacam-se os trabalhos de Panov e Parmon[46,47] que fizeram uso do N_2O como agente oxidante seletivo nas reações de oxidação do benzeno catalisadas pelas zeólitas ZSM5 com adição de íons ferro (FeZSM5). Foram obtidas altas conversões quando em presença de N_2O , cerca de 90 vezes superior em relação a reação em presença de oxigênio. A seletividade ao fenol, produto de interesse da reação, quando em presença de N_2O alcançou cerca de 98% em relação a seletividade quase nula quando em presença de oxigênio. Estima-se que a eficiência do N_2O está relacionada à sua decomposição nos sítios ativos da zeólita em N_2 e oxigênio adsorvido, este que passa atuar como centro ativo e inicializador da oxidação do benzeno a fenol.[46,47]

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo de estudar a reação de transformação do etanol a olefinas e aromáticos desde baixas até altas temperaturas catalisadas por zeólitas ZSM5.

Objetiva-se também estudar a presença de agentes oxidantes na reação (CO_2 , N_2O e O_2), empregados com o intuito de controlar o crescimento das moléculas poliaromáticas de coque e aumentar a seletividade ao propeno, produto de interesse da reação.

O coque formado também é objeto de interesse, sendo parâmetro para proposta de mecanismo para a reação ETO com a formação de HCP.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

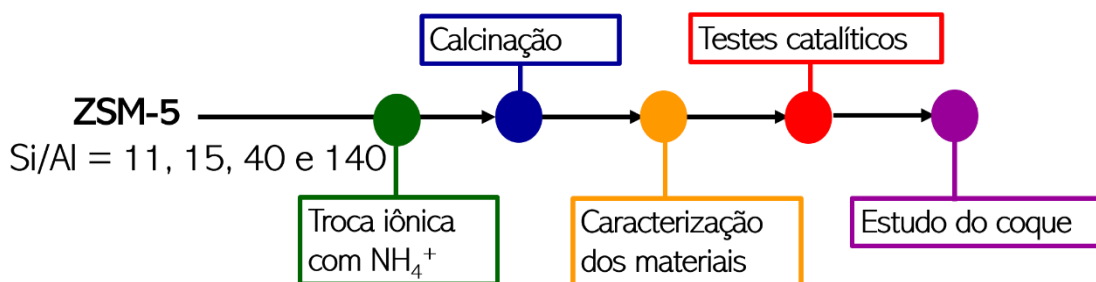
A Figura 7 refere-se ao processo de obtenção, preparo e análise dos catalisadores em estudo. No presente trabalho foram estudadas as zeólitas ZSM5 adquiridas da Zeolyst® com diferentes razões molares Si/Al (11,5, 15, 40 e 140). Inicialmente as amostras foram submetidas a procedimentos de troca iônica em soluções concentradas de NH_4NO_3 e, em seguida, calcinadas para a obtenção da forma protônica.[23,21]

A avaliação dos sítios ácidos foi verificada por TPD- NH_3 (dessorção de amônia à temperatura programada) e RMN (Ressonância Magnética Nuclear) de ^{27}Al . A avaliação da cristalinidade foi feita por DRX (Difração de Raios X), a partir do qual os parâmetros de cela unitária foram determinados por refinamento Rietveld utilizando o software TOPAS®. A textura do material foi avaliada por fisissorção de N_2 , em que o perfil das isotermas indica o perfil de porosidade do material e a distribuição do tamanho de partícula foi obtida a partir das imagens geradas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).[23,21]

Os testes catalíticos foram feitos em regime permanente em reator diferencial com sistema acoplado a um cromatógrafo a gás para avaliação da distribuição dos produtos formados.

O coque foi avaliado por TGA (termogravimetria) e posteriormente extraído em diclorometano e avaliadas em GC/MS. A alteração estrutural ocasionada pelo tensionamento do coque na estrutura do catalisador foi avaliada por *DRX Operando*.

Figura 7 - Esquema representativo dos processos de obtenção, caracterização e avaliação catalítica dos catalisadores em estudo.



4.1 Simulação no reator de Gibbs

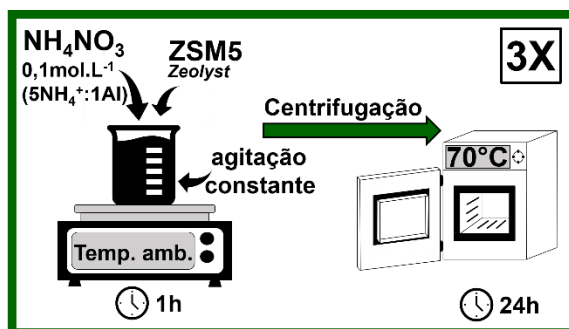
Para a simulação da reação ETO em um reator de Gibbs (considerando a formação de DEE e propeno) foi utilizado o *software HSC Chemistry®* com a equação de equilíbrio de Gibbs (Apêndice B)[48,49] com um total de 100 iterações, com as temperaturas variando de 0 a 500°C e os dados referentes a cada composto são os fornecidos pelo *software*.

4.2 Preparo dos materiais

Inicialmente zeólitas comerciais da marca *Zeolyst®* com razões Si/Al = 11, 15, 40 e 140 foram submetidas a procedimentos de troca iônica com íons amônio de forma a garantir a homogeneidade dos materiais (em um sentido de rigor, sabendo que os materiais já se encontram na sua forma amoniaca, como indicado pela empresa).[50]

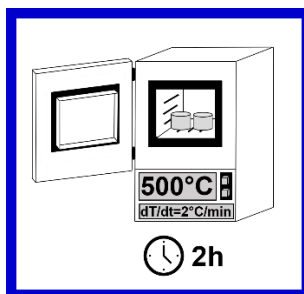
As amostras foram trocadas em soluções de nitrato de amônio (0,1 mol/L) em triplicata, na proporção de 5 íons amônio para 1 átomo de alumínio da estrutura da zeólita (fórmula unitária da zeólita), sob agitação constante a temperatura ambiente por 1 h. Então, os materiais foram centrifugados e secos em estufa a 70 °C durante 24 h, como consta na Figura 8.

Figura 8 - Esquema representativo da etapa de troca iônica com íons amônio.



Na sequência, os materiais foram calcinados com rampa de aquecimento de 2 °C / min e patamar de 2 h para que haja a liberação do gás amônia e consequente dessorção dos íons amônio dos sítios ácidos do material, liberando assim sua função catalítica (Figura 9).

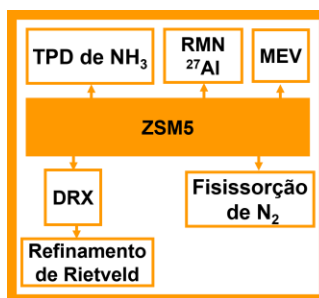
Figura 9 - Esquema representativo do processo de calcinação.



4.3 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados como consta na Figura 10 a partir das técnicas de DRX, fisissorção de N₂, RMN de ²⁷Al, TPD-NH₃ e imagens de MEV.

Figura 10 - Técnicas de análise empregadas para a caracterização dos materiais.



4.3.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X (DRX) dos catalisadores foram obtidos pelo método de pó depositado em um porta amostra em um difratômetro Rigaku Multiflex contendo filtro de Ni, e fonte de radiação CuK α (40 kV, 40 mA). As medidas foram realizadas com faixa de varredura de 5 - 50° (2 θ) e passo do goniômetro de 0,5 °/min.

Os difratogramas *operando* foram obtidos na linha de luz Paineira do complexo Sirius do LNLS. As análises foram feitas pelo método de pó em cela de reação capilar de quartzo (1,0 mm de diâmetro interno e 0,2 de espessura da parede) usando He como gás de arraste. As celas de reação foram aquecidas por um soprador de ar quente da FMB-Oxford nas temperaturas: 190, 300, 400, 450 e 550 °C.

A linha possui um difratômetro Heavy-Duty de 3 círculos, com sistema de detecção MAC – FMB Oxford, com energia incidida na faixa de 14 – 30 KeV. Os difratogramas foram adquiridos durante as 3 h de reação, com intervalo na ordem de segundos entre as aquisições. Os difratogramas foram obtidos com intervalo angular de 2 θ (Pimega 450D): 3 ° – 100 ° e resolução angular de 0,05 ° (Pimega 450D).

4.3.2 Fisissorção de Nitrogênio

As amostras para a obtenção dos dados das isotermas de fisissorção de nitrogênio foram submetidas a um pré-tratamento por 12 h com temperatura de 200 °C e pressão de 1×10^{-5} Pa. Então, foram mantidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K) e o volume adsorvido foi medido em pressões relativas no intervalo de 0,001 - 0,995 em um equipamento ASAP 2010 da Micrometrics.

4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear

A caracterização das espécies de ^{27}Al foi realizada por meio de um espectrômetro Bruker Ascend 400 equipado com uma rotor de 4 mm, rotação de 14 kHz, deslocamentos químicos referenciados a partir de uma solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 mol/L, com frequência operacional de 104,03 MHz, ângulo de pulso de $\pi/12$ (largura de 1 μs), sendo obtidas 1024 varreduras.

4.3.4 Dessorção de Amônia em Temperatura Programada

TPD de NH_3 foi utilizada para a quantificação dos sítios ácidos nas zeólitas protônicas, com pré-tratamento a 300 °C, com 200 mg de catalisador, sob vazão de He de 60 mL/min por 1 h, seguido de resfriamento até 100 °C. Em seguida, para garantir a adsorção total da amônia, liberou-se uma corrente de 1 % de NH_3 em He por 1 h com mesma vazão. Posteriormente, para remover a amônia fisicamente adsorvida as amostras foram mantidas por 2 h, a 100 °C sob vazão de Hélio puro. A dessorção de amônia quimissorvida foi realizada a partir do aquecimento das amostras até 500 °C em rampa de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura até a dessorção completa, monitorada através de um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum conectado na saída do reator.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

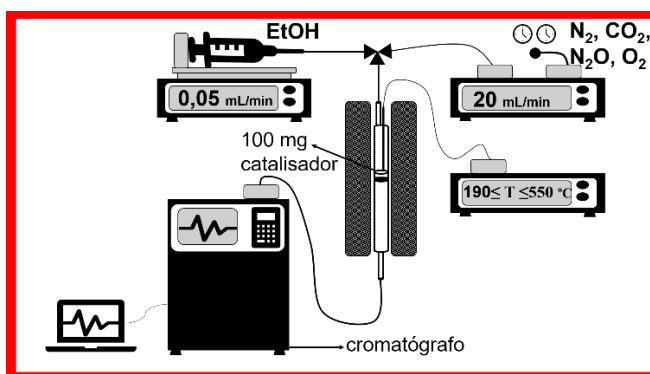
As imagens das zeólitas foram obtidas em um equipamento Philips XL-30 FEG. As amostras foram depositadas em porta amostras de alumínio e recobertas com um fino filme de ouro. As imagens foram analisadas no *software ImageJ®* para a avaliação da distribuição do tamanho de partícula, foram coletadas 100 medidas para cada imagem, de forma a se obter uma correspondência com fidelidade estatística.

4.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados como consta na Figura 11, em um reator sob pressão atmosférica, com temperaturas variando entre 190 a 550 °C e tempos de reação de até 12 h sob vazão de etanol líquido igual a 0,05 mL.min⁻¹. Cerca de 100 mg de catalisador foram previamente tratadas a 450 °C sob vazão de N₂ de 20 mL.min⁻¹ por 30 min (para garantir a dessorção da água dos sítios ativos).

Quando em presença de atmosferas oxidantes, a vazão de N₂O, CO₂ e O₂ na alimentação foi controlada a 20 mL.min⁻¹. Os gases de saída do reator foram analisados on-line por um cromatógrafo a gás (CG), através de um cromatógrafo Shimadzu modelo CG-2014 com detector FID, coluna capilar RTX-1 (100% dimetilpolisiloxano), 60 m x 0,32 mm e filme de 1 µm com detector de ionização em chama (FID) e He como gás de arraste. As conversões e seletividades foram calculadas como consta no Apêndice A[22,23] de acordo com curvas de calibração previamente preparadas com padrões analíticos.

Figura 11 - Esquema representativo da etapa de avaliação catalítica dos catalisadores em estudo.



4.5 Estudo do coque

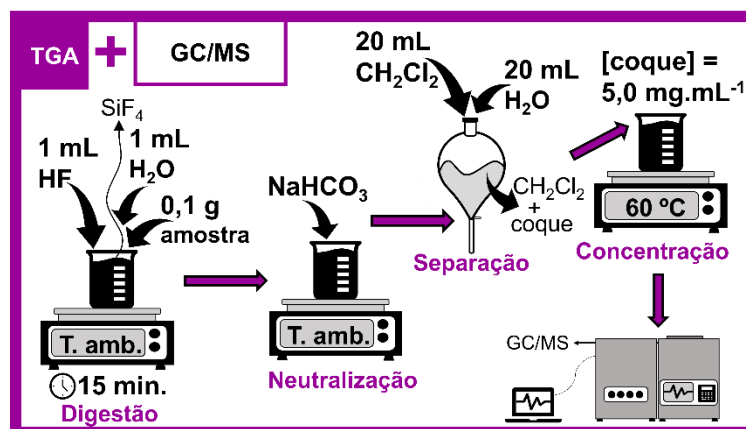
O coque foi estudado a partir dos trabalhos de Guisnet[7,36]. O coque foi extraído por diclorometano (CH_2Cl_2) e então analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), como consta na Figura 12.

O coque total foi extraído a partir da 0,1 g de massa da zeólita coqueada. Inicialmente a rede da zeólita foi degradada em 1 mL de ácido fluorídrico (HF) a temperatura ambiente (1 mL de água foi adicionada para aumentar o volume da solução e a atividade dos reagentes), a digestão se deu por 15 minutos.

Na sequência a mistura foi neutralizada por carbonato de sódio (NaHCO_3) (até parar a formação de gás). Então foi feita uma extração líquido-líquido em um funil de separação: foram adicionados 20 mL de CH_2Cl_2 e 20 mL de H_2O à mistura, a fase orgânica (inferior, mais densa) corresponde ao coque orgânico miscível em diclorometano e a fase menos densa (superior) à fase aquosa (água e o carbonato de sódio dissociado, principalmente).

A fase orgânica foi então concentrada até, aproximadamente 5,0 mg de coque/mL e, então, avaliada no GC/MS.

Figura 12 - Esquema representativo dos processos de extração do coque total (a partir da digestão da estrutura da zeólita) e posterior análise dos compostos extraídos por GC/MS.



4.5.1 Termogravimetria (TGA)

As análises de termogravimetria foram realizadas em um analisador modelo SDT Q600 V20.9 da TA Instruments. Com temperaturas variando de 100 a 800 °C. Foi realizado um pré-tratamento térmico por 1 h a 100 °C com o intuito de remover previamente a água adsorvida na amostra e evitar a coincidência com os picos de decomposição do coque.

O gás de análise foi atmosfera artificial (80% de N₂ e 20% de O₂) para as amostras correspondentes aos estudos: I) da variação da razão Si/Al, II) da variação de temperatura, III) da variação dos gases de reação. Foi escolhida uma amostra (Si/Al = 15, 450 °C, 12 h, N₂) para verificação do efeito da atmosfera no desenvolvimento do coque, nesta amostra a TGA foi feita com as atmosferas de N₂, ar, CO₂, N₂O e O₂.

4.5.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)

Os componentes constituintes do coque foram avaliados por GC/MS da Agilent, sendo o cromatógrafo a Gás Modelo 7890 acoplado a um Espectrômetro de Massas Modelo 5977.

O injetor GC foi ajustado a 310 °C e a fonte MS a 280 °C. O espectrômetro de massa foi operado a 70 eV com razão m/z de 33 a 400. Os compostos foram analisados usando uma coluna capilar HCP-5MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm). A temperatura do forno GC foi programada para 80 °C na etapa isotérmica durante 3 min, chegando a 300 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, mantendo por 3 min a 300 °C.

Os fragmentos observados no espectrômetro de massas foram identificados usando a biblioteca NIST MS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

A organização estrutural, morfológica, textural e acidez das amostras foram verificadas por difração de raios-X (DRX), fisissorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al , dessorção de amônia a temperatura programada (TPD) e imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 13 e a Tabela 2 referem-se aos resultados dos difratogramas de raios X com o refinamento de Rietveld com base no CIF de referência de uma zeólita ZSM5 protônica. Percebe-se pelos difratogramas a alta equivalência entre os difratogramas das zeólitas e a curva simulada. A Tabela 2 exhibe os parâmetros de rede das amostras resultantes do refinamento, nota-se a equivalência entre aqueles de referência: $a = 20,0900\text{\AA}$, $b = 19,7380\text{\AA}$, $c = 13,1420\text{\AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90,000^\circ$ [37], típicos da estrutura das zeólitas ZSM5 em sua forma ortorrômbica.

Figura 13 - Difração de raios-X com Refinamento de Rietveld das amostras de zeólitas ZSM5 com diferentes razões Si/Al.

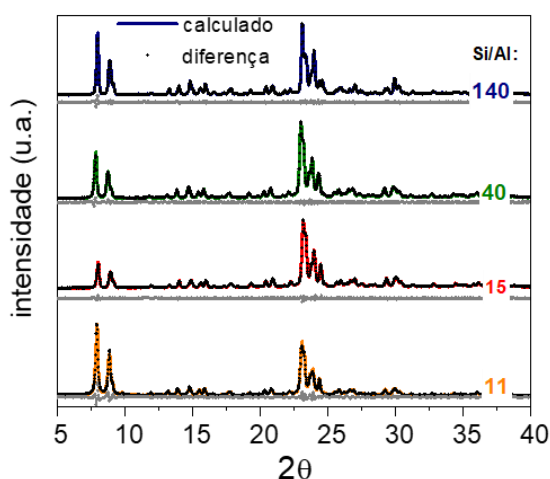


Tabela 2 - Parâmetros de rede da estrutura cristalina (em $\text{\AA}$) das zeólitas ZSM5 obtidos por Refinamento de Rietveld dos difratogramas.

ZSM5 Si/Al	Parâmetros ($\text{\AA}$)			Ângulos ($^\circ$)		
	a	b	c	α	β	γ
11	20,13	19,95	13,43	90,0	90,0	90,0
15	20,17	19,96	13,43	90,0	90,0	90,0
40	20,15	19,95	13,43	90,0	90,0	90,0
140	20,16	19,91	13,43	90,0	90,0	90,0

A Figura 14 refere-se às curvas de fisissorção de nitrogênio, as isotermas são do tipo I (conforme a IUPAC)[24,52] característica de estruturas microporosas, como efetivamente são as estruturas de zeólitas ZSM5.

Ainda assim, observa-se que todas isotermas apresentaram histerese do tipo H4 (conforme a IUPAC)[24,52] caracterizada por dois ramos da isoterma em uma extensa gama de valores, indicativo de micro e mesoporosidade, sendo também um padrão relacionado aos agregados dos cristais das zeólitas e obstrução dos poros e a indução do efeito da cavitação.[52]

A cavitação ocorre quando há poros em formato de frascos de tinta. O aumento do potencial químico nas paredes dos poros relacionado a condensação nessa região requer uma maior diferença da pressão relativa para a barreira de tensão superficial do fluido ali condensado seja vencida.[21, 52]

A força de tensão superficial do condensado tem um limite máximo quando o gargalo tem 4 nm de diâmetro, nessa situação a estabilidade da tensão superficial do menisco é rompida quando $0,4 \leq p/p_0 \leq 0,5$ para nitrogênio a temperatura de ebulição. Abaixo desse limite a tensão superficial do condensado é rompida e começa a evaporação do N₂ adsorvido no interior desses poros, esse processo é conhecido como cavitação. Em outras palavras, a cavitação é a nucleação espontânea e crescimento de bolhas de gás em fluido condensado metaestável na região do gargalo.[21, 52]

Dessa forma, quando a isoterma apresenta histerese na faixa de pressão relativa maior que 0,5, significa que os poros tem gargalos maiores que os de 4 nm e $p/p_{0\ ads} > p/p_{0\ des}$. [21, 52]

A isoterma referente a amostra com razão Si/Al igual a 140 ainda apresenta histerese do tipo H2b, características de estruturas em que os efeitos de rede também são importantes, sendo também um comportamento esperado considerando que zeólitas com razão Si/Al superior a 50 tendem a apresentar esse comportamento, indicando que houve uma saturação inicial com N₂ em poros menores e a consequente adsorção nos poros de maior volume, sendo esses interstícios inter ou intra partícula.[52]

Figura 14 - Isotermas de fisissorção de N₂ das amostras com diferentes razões Si/Al.

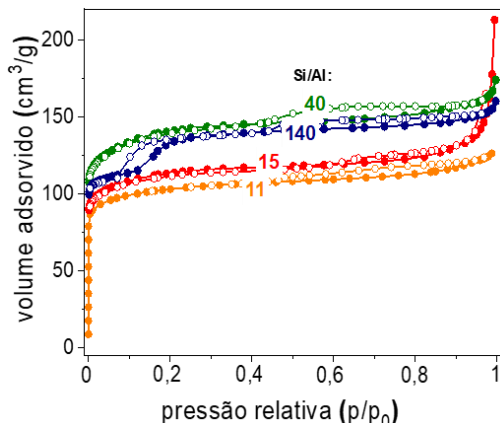


Tabela 3 - Parâmetros texturais obtidos a partir das isotermas de fisissorção de N₂. Diâmetro médio relativo de poros. Área superficial total por BET. Volume de microporos por t-plot.

ZSM5 Si/Al	Diâmetro médio de poros (nm)	Área externa (m ² /g)	volume microporos (cm ³ /g)
11	44,412	101,018	0,002
15	44,629	85,177	0,135
40	36,036	138,453	0,167
140	33,007	135,459	0,059

Pela Tabela 3 nota-se que o diâmetro médio de poros e a área externa são diretamente proporcionais ao aumento da razão Si/Al, tendência que é quebrada na amostra com Si/Al = 140 devido, provavelmente, a presença de mesoporosidade e/ou espaços intersticiais responsáveis pela histerese observada na isoterma da Figura 14 (como indicado na Figura 15a que essa amostra é a que apresenta maior tamanho de partícula e, portanto, tende a um menor empacotamento).

A Figura 15a refere-se à distribuição de tamanho de partícula (obtido a partir das imagens de microscopia da Figura 15 (b-e)). Nota-se que o pico referente a maior frequência segue a tendência do aumento da razão Si/Al, como consta na Tabela 4. As amostras com menor razão Si/Al apresentam picos de máxima frequência referentes a menores tamanhos de partículas e as amostras com maior razão Si/Al apresentam picos de maior frequência em tamanhos referentes a maiores dimensões.

Por se tratar de amostras adquiridas diretamente da Zeolyst®, estas pequenas diferenças devem advir de variações dos processos de síntese que não se têm conhecimento. No entanto, de certa forma as amostras têm tamanhos de partículas comparáveis (na faixa de 0,5 – 1,4 µm para os picos de maior intensidade) e esta característica não é o fator que diferencia a atividade catalítica como consta na literatura[53] e como visto nos resultados catalíticos do presente trabalho. Ainda

assim, estruturas com maior proporção de alumínio tendem a ser menos estáveis devido a formação de ligações mais próximas e com maior densidade eletrônica e, para que essas estruturas se estabilizem há a formação de partículas menores.[20,21]

Figura 15 – (a) Curvas da distribuição do tamanho de partícula referentes as imagens de MEV das amostras **(b)** Si/Al = 11. **(c)** Si/Al = 15. **(d)** Si/Al = 40. **(e)** Si/Al = 140.

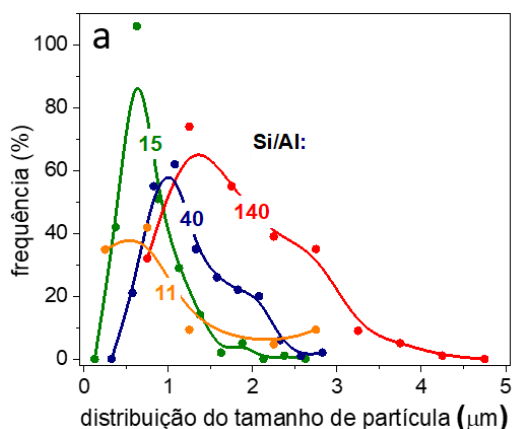
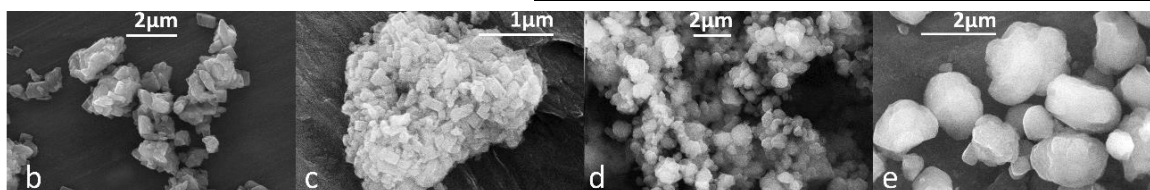


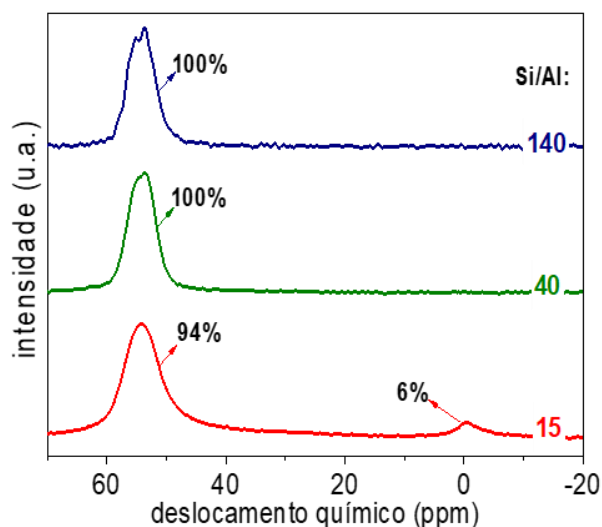
Tabela 4 - Valores referentes aos picos de maior intensidade alusivos à distribuição do tamanho de partícula.

ZSM5	Pico de maior intensidade	
	Tamanho de partícula (μm)	Frequência (%)
11	0,5	37,5
15	0,6	86,4
40	1	57,8
140	1,4	65,0



A Figura 16 ilustra os gráficos de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al , indicando que a amostra com razão Si/Al igual a 15 apresenta maior quantidade de alumínio extra rede correspondente ao pico de referência em 0 ppm, como é conhecido na literatura que zeólitas com menor razão Si/Al tendem a apresentar maior quantidade de heteroátomos externos à rede da zeólita. Ainda assim, em todas as amostras os picos mais significativos e com maior proporção referem-se aos átomos de alumínio tetraedricamente coordenados constituintes da estrutura da zeólita, indicando que os sítios ácidos dessas zeólitas são principalmente os de Brønsted.

Figura 16 - Caracterização dos sítios ácidos por RMN de ^{27}Al .



A Figura 4e ilustra as curvas de dessorção de amônia a temperatura programada. Todas apresentam dois picos de dessorção de amônia, indicando adsorção aos sítios fracos e fortes. O primeiro sinal é atribuído aos sítios ácidos fracos, com a dessorção ocorrendo temperaturas inferiores. O segundo sinal corresponde aos sítios ácidos mais fortes, com a dessorção ocorrendo em maiores temperaturas. Nota-se ainda na Tabela 1 que a quantidade total de amônia dessorvida é maior para amostras com menor razão Si/Al, indicando maior quantidade de sítios ácidos no material devido à maior quantidade de alumínio na estrutura. Nota-se também que a quantidade de amônia dessorvida em menores e maiores temperaturas (menos e mais fortemente adsorvida, respectivamente) também são maiores com a diminuição da razão Si/Al, indicando maior acidez desses materiais, como o esperado.[54]

Figura 17 - Medidas de dessorção de amônia a temperatura programada.

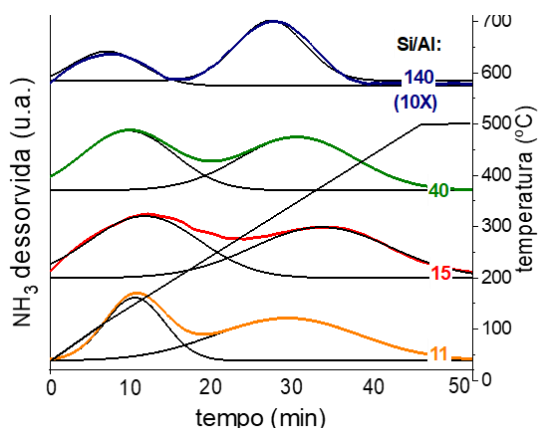


Tabela 5 - Quantificação da amônia dessorvida ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) em Baixa Temperatura BT (100 - 300 °C) e em Alta Temperatura AT (300 - 500 °C) e os sítios totais correspondentes.

ZSM5 Si/Al	BT	AT	Total
11	708	874	1582
15	342	447	789
40	112	148	260
140	10	21	31

Nota-se que o experimento de TPD de amônia é governado pelo equilíbrio entre as moléculas de amônia na fase gasosa e a superfície do catalisador, de forma que problemas difusionais em cada novo patamar de equilíbrio podem ocorrer, principalmente em estruturas complexas como as das zeólitas.[54] Outro ponto a se considerar é a possibilidade de haver adsorção de amônia em multicamadas devido sua polaridade (momento dipolar de $1.4718 \text{ D} \pm 0.0002$)[51] resultante da geometria piramidal relacionada ao par de elétrons não ligantes do nitrogênio. Nesse sentido, não se pode atribuir a natureza dos sítios ácidos pela faixa de temperatura de dessorção, sendo apenas um indicativo de sua presença e existência de um grau de diferenciação na capacidade de adsorção da amônia na amostra estudada.[54]

Com relação ao RMN, é uma análise diretamente proporcional à quantidade de átomos na estrutura (ressonantes em determinada frequência e, quando análogos, capazes de interagirem entre si). Dessa forma o confronto quantitativo entre as análises de RMN e TPD de NH_3 não é fidedigna, dado que nenhuma fornece resultados diretamente quantitativos em relação aos sítios ácidos, ambas técnicas exclusivamente fornecem resultados relativos a si mesmas.[54]

5.2 Resultados catalíticos

A distribuição dos produtos resultante dos testes catalíticos comparativos entre as diferentes razões Si/Al (Si/Al = 11, 15, 40 e 140) para as zeólitas ZSM5 que atuaram como catalisadores na reação ETO (450 °C, TOS = 3 h, N₂) encontram-se na Figura 18 e o comparativo entre a seletividade de propeno e dos produtos de desidratação na Figura 19.

Nota-se pela Figura 18: I) na amostra com Si/Al = 11 a seletividade ao eteno é crescente com a gradativa formação de coque superficial e amenização da acidez disponível na estrutura, atingindo um ponto de máxima seletividade após TOS ≈ 2h. II) na amostra com Si/Al = 11 a formação de propeno é favorecida praticamente durante todo o tempo de reação. III) as amostras menos ácidas são mais seletivas ao eteno proporcionalmente ao aumento da razão Si/Al.

Nota-se que a desidratação do etanol monomolecular é mais seletiva em meios menos ácidos. Provavelmente também por haver menor quantidade de sítios ácidos próximos entre si para estabilizar duas moléculas de etanol para reagirem através da reação bimolecular, resultando na maior ocorrência da reação monomolecular.

Considerando a formação do éter, pode-se notar na Figura 19 que há um ponto de máximo (Si/Al = 15) cuja reação de desidratação bimolecular do etanol é favorecida. O propeno também tem seu ponto de máxima seletividade para a zeólita com razão Si/Al = 15, por esse motivo foi escolhida para o estudo sistemático em diferentes temperaturas.

Figura 18 - Conversão (%) e seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 em com diferentes razões Si/Al (450 °C, 3 h, N₂).

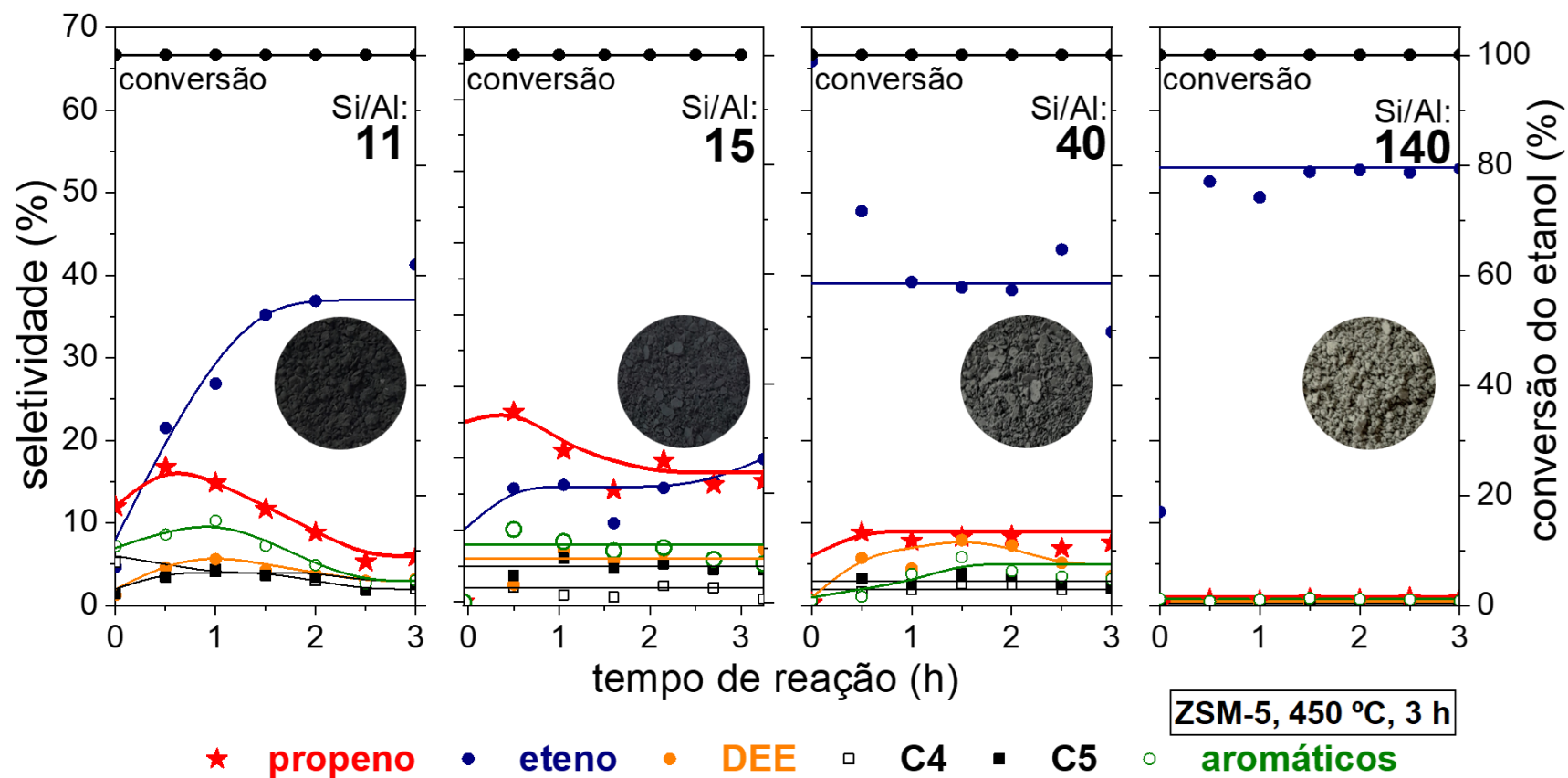
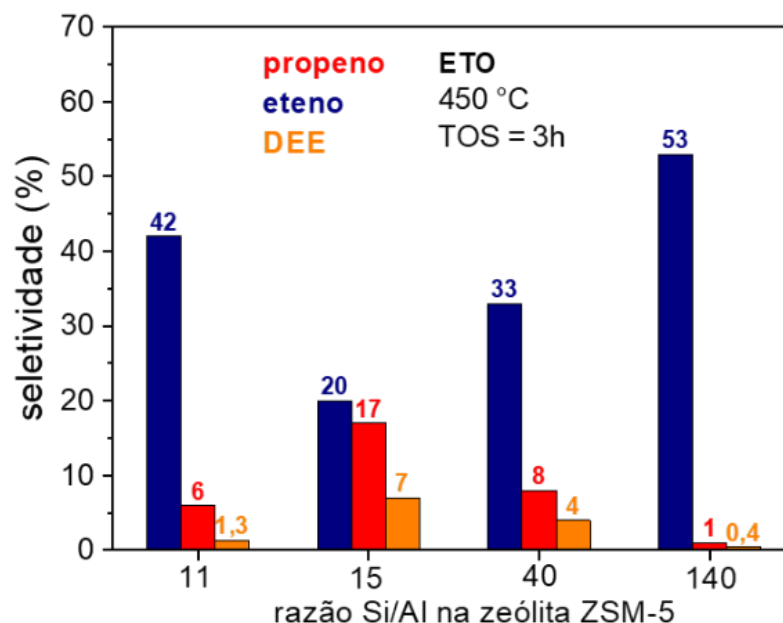


Figura 19 – Seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 com diferentes razões Si/Al (Si/Al = 11, 15, 40 e 140) atuando como catalisador.



Quando estudada a curva a distribuição de produtos em relação a variação de temperatura, como consta na Figura 20 e Figura 21, observa-se que a maior quantidade de propeno foi obtida a 450 °C (motivo para a continuidade do estudo nessa temperatura).

Nota-se que em 190 °C a zeólita ZSM5-15 foi mais seletiva ao éter dietílico, indicando o favorecimento da desidratação bimolecular do etanol. Em 300 °C houve maior seletividade ao eteno. Esses resultados indicam que a reação de desidratação monomolecular requer maior quantidade de energia para ocorrer, o que é esperado ao se considerar o efeito conformacional para a remoção de uma molécula de água em uma mesma molécula de etanol. Com relação a formação do éter, menores temperaturas favorecem a estabilização simultânea de duas moléculas de etanol na superfície da zeólita, favorecendo o prosseguimento da reação.

Nota-se ainda, na Figura 21 que a 300 °C a coloração do catalisador ao final da reação passou a apresentar nuance de marrom, diferente das apresentadas nas demais temperaturas (gradação de cinza ao preto), indicativo

da diferenciação das espécies de coque formadas. Supõe-se a formação de espécies oxigenadas como consta na literatura[31,32,33], inicializadoras do coque ativo, hipótese que será elucidada com posterior estudo sistemático do coque.

Pelas Figura 20 e Figura 21 pode-se dizer que até 300 °C há a predominância da reação de desidratação do etanol e, a partir de 400 °C, maior distribuição de produtos é observada, indicando o início da ocorrência da reação ETO/ETH.

A seletividade ao eteno, na faixa de ocorrência da reação ETO, é diretamente proporcional ao incremento da temperatura, chegando a 550 °C em uma situação de máximo, indicando a gradativa formação de coque com obstrução dos sítios ácidos (como indicado pela coloração mais escura apresentada por essa amostra).

Figura 20 - Seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 em diferentes temperaturas (T = 190, 300, 400, 450 e 550 °C).

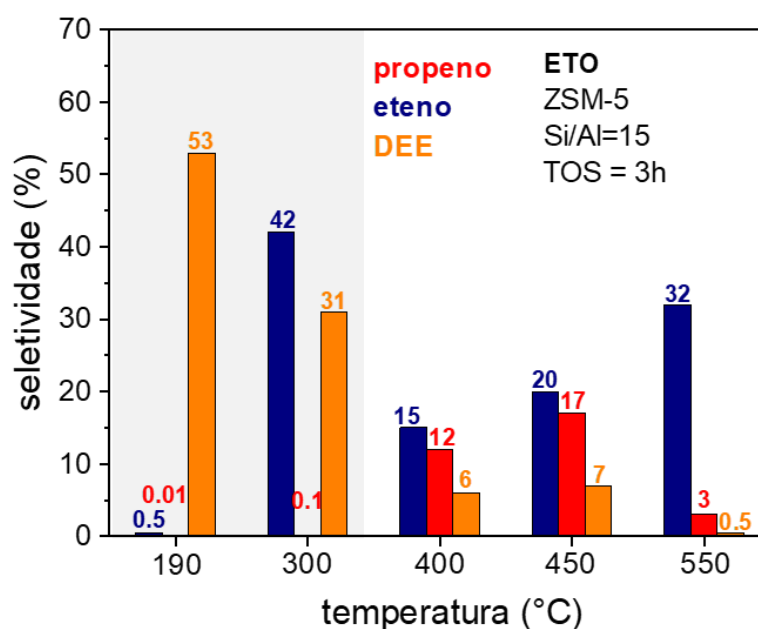
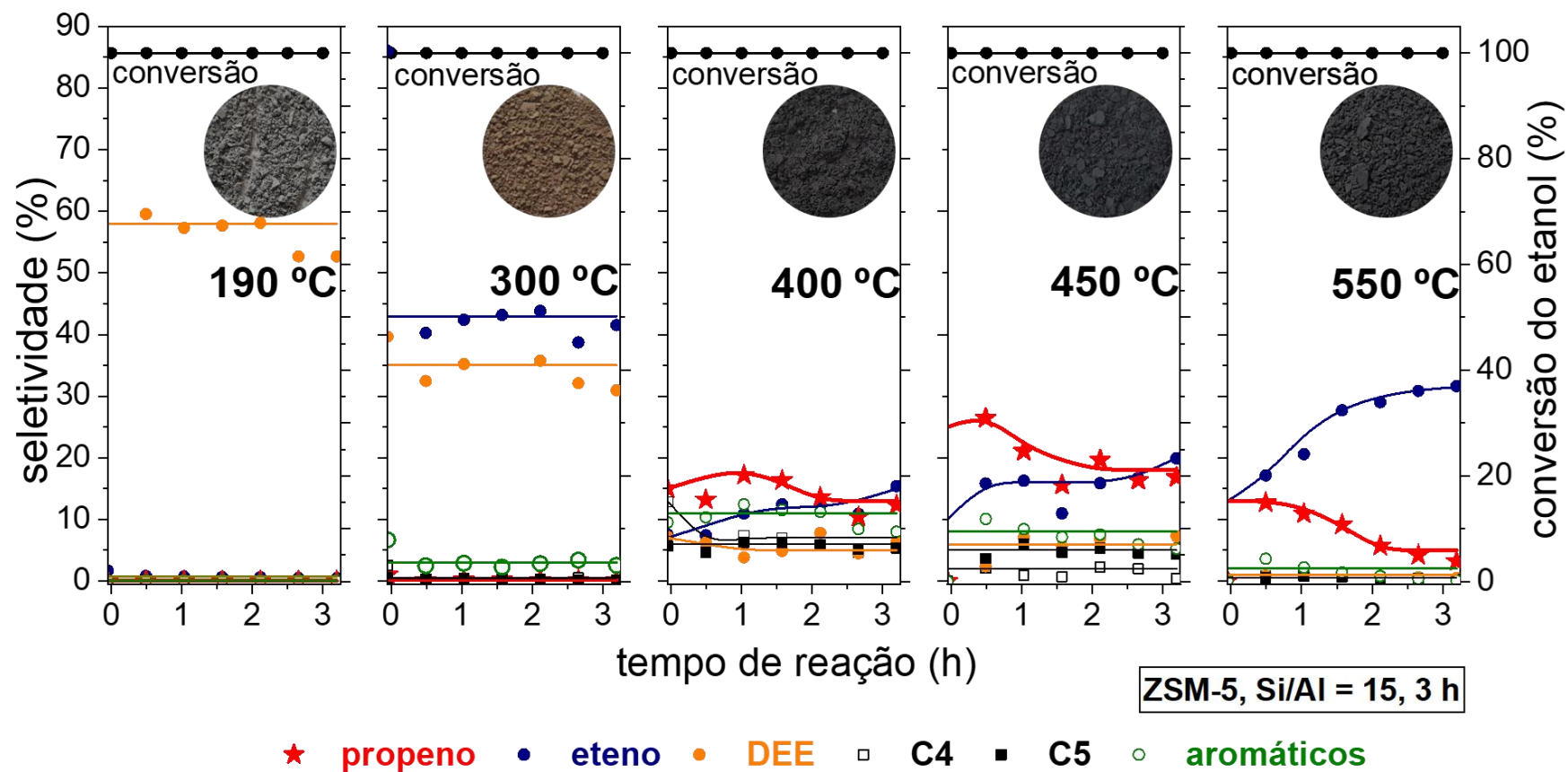


Figura 21 – Conversão (%) e seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 em diferentes temperaturas ($T = 190, 300, 400, 450$ e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$).



A Figura 22 e Figura 23 referem-se aos dados coletados quando em diferentes atmosferas oxidantes. Pela Figura 22 nota-se que a distribuição de produtos foi mais variada quando em presença de N_2 e CO_2 .

Nota-se na Figura 23a que a proporção propeno/eteno é maior quando reagindo com o CO_2 , e na Figura 23b que houve cerca de 40% mais propeno total produzido quando em presença de CO_2 em relação a N_2 .

Presume-se que o CO_2 induz a formação do mecanismo autocatalítico no interior na zeólita, considerando que estes são de compostos carbonílicos oxigenados que evoluem para aromáticos.

As demais atmosferas, N_2O e O_2 , mais oxidantes, reduzem a atividade catalítica, provavelmente resultado da destruição da piscina de hidrocarbonetos e/ou clivagem das estruturas já formadas.

Com relação a formação de propeno, a Figura 22 ilustra que a seletividade ao propeno alcança um ponto de máximo, então começa a decrescer em função do tempo. A taxa de diminuição é menor quando a reação se processa em presença de CO_2 , resultando em uma maior quantidade de propeno total formado no decorrer das 12 h de reação (como visto na Figura 23b). Nota-se também que mesmo que a variação da seletividade ao propeno em relação ao tempo passe a ser decrescente, a seletividade ao eteno mantém-se crescente, indicando que o decréscimo da seletividade ao propeno deve-se a desativação dos sítios ácidos e o favorecimento da reação de desidratação monomolecular do etanol.

Com relação as conversões, sempre estão na faixa de 100% independente das variações do meio reacional dado que, como visto na literatura, apenas após a quase completa conversão do etanol a partir da reação de desidratação, os sítios ativos são disponibilizados para a formação de hidrocarbonetos maiores.[14,15]

Figura 22 - Conversão (%) e seletividade (%) dos produtos principais obtidos pela reação ETO através da zeólita ZSM5 em diferentes atmosferas oxidantes (450 °C, 3 h).

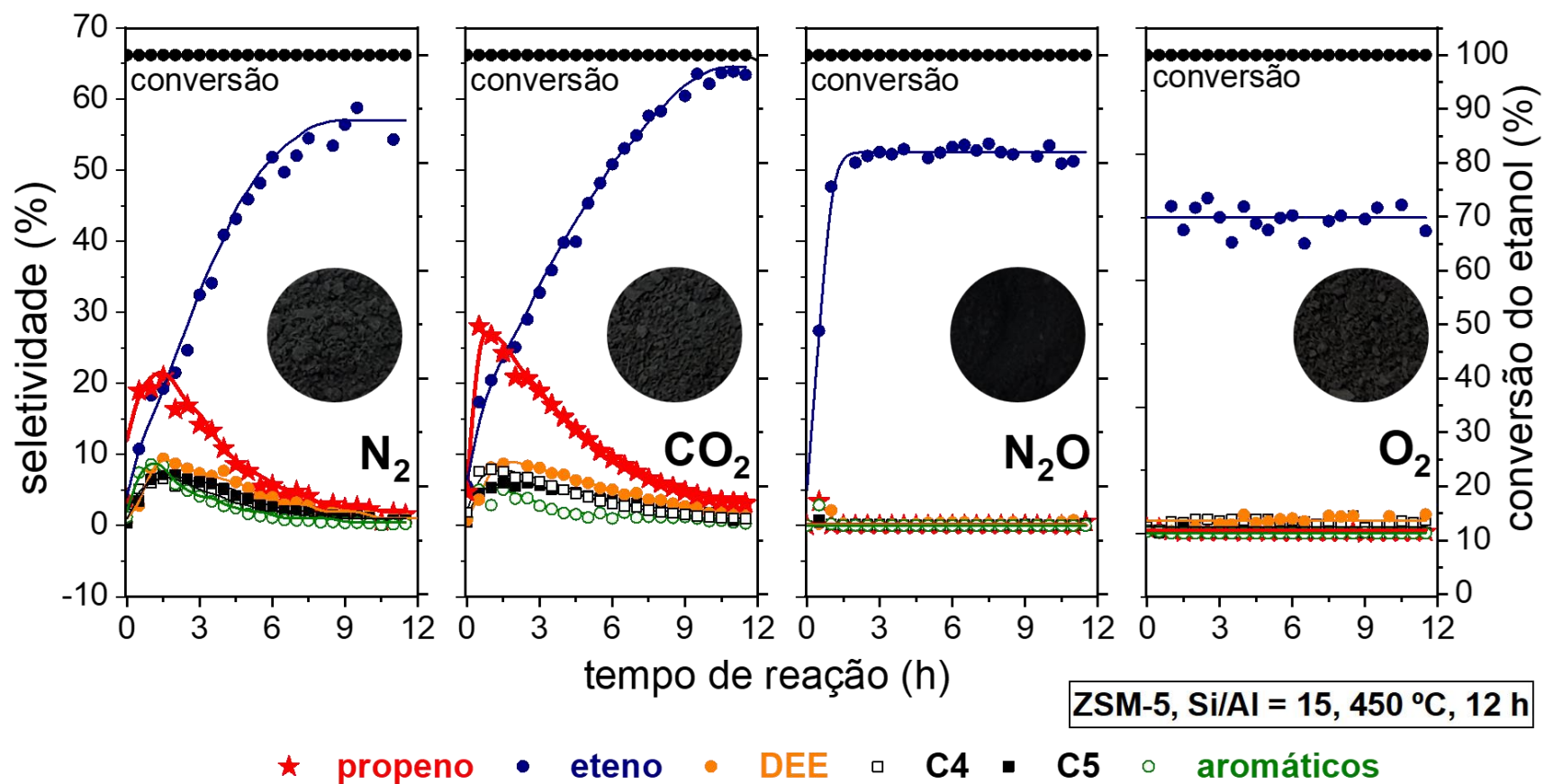
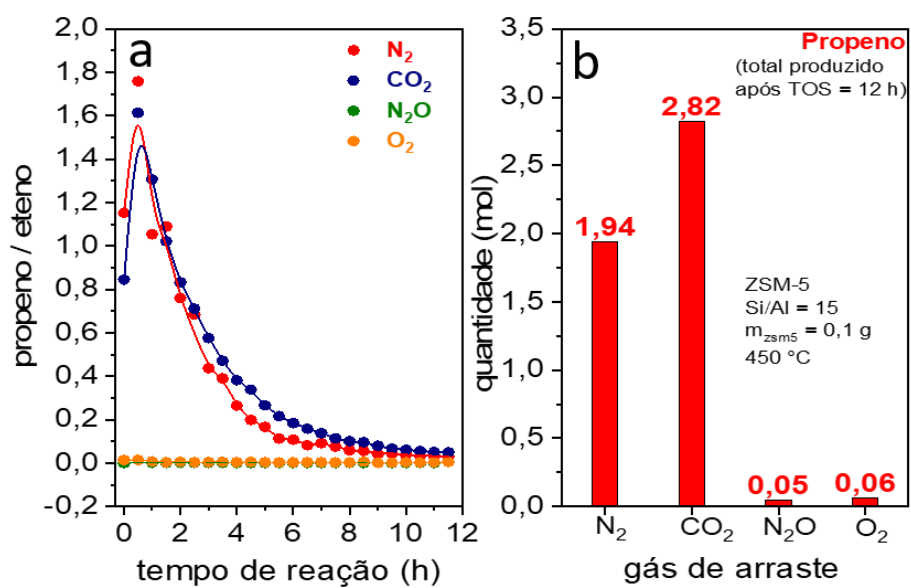


Figura 23 - Comparativo dos resultados da reação ETO (450 °C, TOS = 12 h) quando em diferentes atmosferas oxidantes (N_2 , CO_2 , N_2O e O_2): **(a)** relação entre seletividades propeno/eteno na ZSM5 pelo TOS. **(b)** quantidade total de propeno produzida após 12 h.



5.3 Estudo sobre a evolução do coque

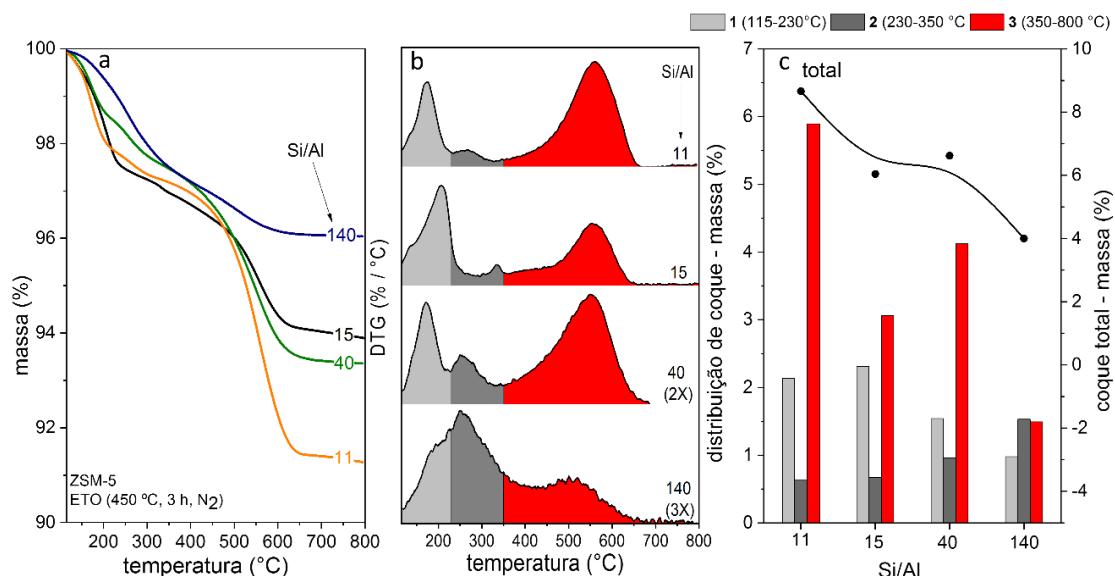
5.3.1 Avaliação dos grupos constituintes do coque

A fim de entender a constituição do coque nas diferentes condições reacionais fez-se estudos a partir dos dados de termogravimetria. A Figura 24 refere-se à comparação das curvas com diferentes proporções Si/Al quando a reação ETO foi feita a 450 °C por 3 h, em atmosfera de análise da TGA de N₂ e O₂ (atmosfera artificial).

A Figura 24a refere-se à perda percentual de massa em relação a temperatura das amostras no momento da análise da TGA, nota-se que há maior perda de massa total na amostra com menor razão Si/Al, indicando maior quantidade de coque ali anteriormente depositado. Isso ocorre pois nas amostras com menor razão Si/Al, há maior quantidade de alumínio na rede cristalina da zeólita que agem como centros inicializadores de formação dos hidrocarbonetos maiores que constituem o coque. As amostras com maior razão Si/Al (menor quantidade de Al na estrutura) apresentam menor quantidade de sítios ativos inicializadores do processo de formação de coque, por isso há menor quantidade total de coque formado.

A Figura 24b refere-se a derivada das curvas da Figura 24a, indicando a taxa de variação da massa com a variação da temperatura. A partir dessas curvas foram estabelecidas três regiões características entre todas as amostras estudadas: coque 1) 115 - 300 °C, coque 2) 220 – 420 °C e coque 3) 330 – 800 °C. Fazendo-se a integral dessas regiões obtém-se um parâmetro relativo referente à quantidade de coque depositada e sua respectiva região de queima, os dados dessas integrais estão plotados no gráfico de barras da Figura 24c.

Figura 24 - TGA para amostras de ZSM5 com coque referente às diferentes razões Si/Al para as amostras que catalisaram a reação ETO nas condições de 450 °C, 3 h, N₂ como gás de arraste. Atmosfera de análise: ar sintético.



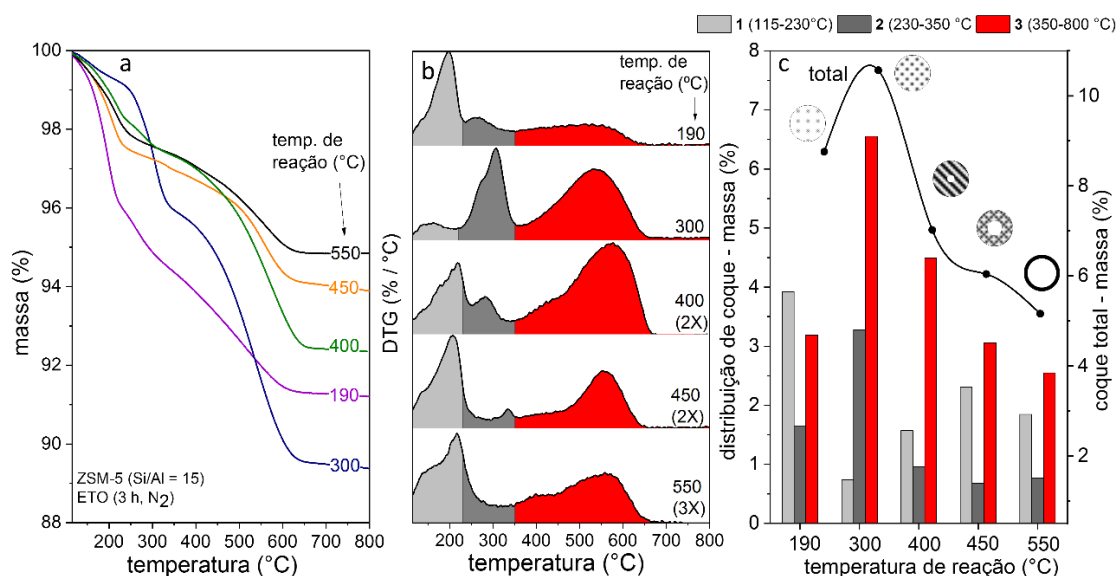
Correlacionando os dados tratados com a química da reação ETO: sabe-se que compostos alifáticos se degradam em menores temperaturas que os compostos aromáticos para um mesmo número de carbonos (devido a estrutura de ressonância que confere maior estabilidade).[34,51] Dessa forma, pode-se fazer a seguinte correspondência com relação a Figura 24: Coque 1 (cinza claro): compostos menores. Coque 2 (cinza escuro): compostos maiores (compostos oxigenados intermediários, alifáticos cíclicos e/ou aromáticos que ainda podem receber grupos metila)[31] Coque 3 (vermelho): poliaromáticos ou aromáticos trimetilados, menos reativos ou espectadores da reação ETO.

A curva da quantidade total de coque representada na Figura 24c foi obtida subtraindo-se a massa resultante a 750 °C (onde há o platô indicando apenas a presença da estrutura da zeólita sem o coque) da massa inicial a 100 °C (fez-se o tratamento térmico de aquecimento por 1 h a 100 °C para eliminar o efeito da água, resultando apenas na influência da degradação do coque), essa subtração refere-se a massa total de coque que foi degradada.

Nota-se que se pode fazer um paralelo (pela Figura 24c) entre a quantidade total do coque 3 (vermelha) e a quantidade total de coque presente inicialmente na estrutura, sendo este o tipo principal de coque em relação à massa total. Nota-se ainda que na amostra com menor razão Si/Al (Si/Al = 11) tem-se a maior quantidade e proporção de coque 3 (aromático) na amostra, enquanto a de maior razão Si/Al (Si/Al = 140) a quantidade e proporção de coque 3 é a menor.

A Figura 25a refere-se a amostra de zeólita ZSM5 com Si/Al = 15 que atuou como catalisador na reação ETO em diferentes temperaturas.

Figura 25 - TGA para amostras de ZSM5 com coque referente à diferentes temperaturas de reação (190, 300, 400, 450 e 550 °C) para as amostras que catalisaram a reação ETO nas condições de Si/Al = 15, 3 h, N₂ como gás de arraste. Atmosfera de análise: ar sintético.



Nota-se que as amostras que reagiram em menores temperaturas apresentaram maior quantidade total de coque na estrutura. Este comportamento é devido principalmente a mais lenta conversão aos produtos maiores e, conseqüente possibilidade de percolação dos reagentes até o interior dos cristais do material. Dessa forma o volume total do cristal é utilizado e, portanto, há maior quantidade total de coque formado. Sendo assim, a

quantidade total de coque ser maior nas amostras que reagiram em menores temperaturas não é devido a alta seletividade aos hidrocarbonetos nessas condições (como visto na discussão do item 5.2 e Figura 21) e sim pela eficiência difusional e de utilização dos sítios disponíveis.

Nota-se ainda, na Figura 25c que a curva de quantidade total de coque também apresenta uma tendência análoga àquela correspondente ao coque 3 indicando a importância desses compostos na quantidade total.

Correlacionando ambas informações fez-se um esquema de formação do coque na zeólita com relação às diferentes temperaturas: em menores temperaturas há a percolação facilitada das moléculas no interior da zeólita com sucessiva formação de coque nessa região, o maior volume de reação (considerando que há a utilização de toda a capacidade interna da zeólita) faz com que haja a formação principalmente dos compostos menores (coque 1) e os aromáticos constituintes do coque 3 na parte externa da estrutura.

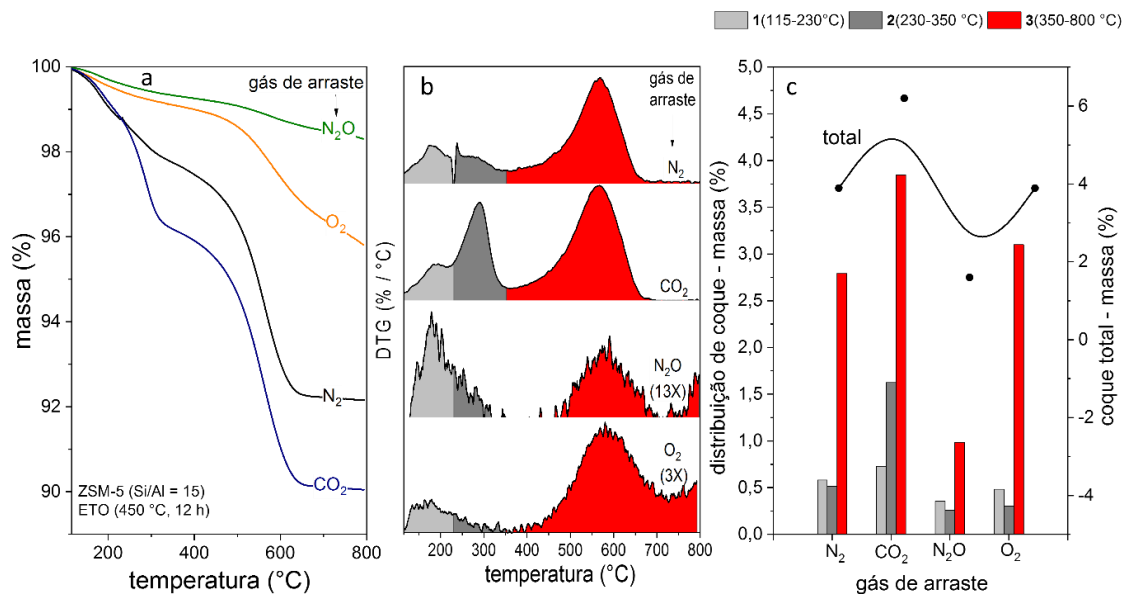
A 300 °C ocorre um ponto de máxima quantidade de coque, indicando que há o uso de todo o volume da zeólita, mas também, devido a maior temperatura, há a formação de compostos de maior peso molecular. Considerando ainda a coloração observada na Figura 21, indica-se que os compostos oxigenados que possivelmente constituem o coque dessa amostra sejam representados pelo coque 2 (pois está em maior quantidade) ou por uma mistura dos coques 2 e 3.[31]

A partir de 400 °C começa a ocorrer o bloqueio pela rápida conversão e formação de coque e consequente bloqueio dos poros, não sendo possível a difusão até o centro do material. Em maiores temperaturas (550 °C) essa rápida conversão, bloqueio e envenenamento dos canais pode ser tida tão rapidamente que há pouca formação de coque total na amostra. As ilustrações da Figura 25c indicam esse processo.

A Figura 26 ilustra os dados dos catalisadores quando regiram sob atmosferas oxidantes. Nota-se que a quantidade de coque segue a tendência:

$\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2\text{O}$ (observado a partir do platô da Figura 26a e da curva de coque total da Figura 26c).

Figura 26 - TGA para amostras de ZSM5 com coque referente às diferentes atmosferas oxidantes (N_2 , CO_2 , N_2O e O_2) para as amostras que catalisaram a reação ETO nas condições de $\text{Si}/\text{Al} = 15$, 450°C , 12 h. Atmosfera de análise: ar sintético.



A curva de coque total (Figura 26c) indica que o CO_2 induz a formação do coque, quando comparado ao N_2 . Ainda, ao se comparar novamente ao N_2 , pela Figura 26 b e c nota-se que há maior formação do coque 2, indicando a maior seletividade do grupo de espécies que o constituem em presença de CO_2 .

Com relação as atmosferas mais oxidantes (N_2O e O_2), pelas Figura 26 b e c percebe-se que há a formação preferencial do coque 3, indicando que em presença dessas atmosferas (em paralelo ao discutido no item 5.2 e Figura 22) há provavelmente a degradação das estruturas formadas dos hidrocarbonetos com formação preferencial de hidrocarbonetos maiores (aromáticos) mais estáveis.

Ainda, pelas Figura 22 (avaliação catalítica quando em atmosferas oxidantes) e Figura 26 pode-se deduzir que as espécies ativas são

principalmente compostas pelas espécies constituintes do coque 2 (ou pela mistura dos coques 2 e 3). É possível essa conclusão ao se considerar que a seletividade ao propeno e a distribuição dos produtos quando em presença de N_2 e CO_2 foram maiores, sendo também mais significativa a diferença da quantidade do coques 2 (e 3) em relação ao coque formado em presença de N_2O e O_2 (Figura 26b) que não foram seletivas ao propeno nem apresentaram ampla distribuição de produtos.

Ainda, na Figura 26c observa-se também que a quantidade total de coque segue a tendência do coque de maior peso molecular, provavelmente correspondendo ao coque mais externo na estrutura, como já explicado anteriormente.

Considerando a sequência de formação da reação ETO/ETH e a sequência de formação das espécies, pode-se deduzir que as espécies componentes do coque 1 são convertidas às espécies do coque 2 e, então, às espécies do coque 3. Nesse sentido, quando em presença de O_2 , praticamente todo o coque dos tipos 1 e 2 são convertidos ao tipo 3, correspondendo quase a totalidade desse tipo de coque no catalisador.

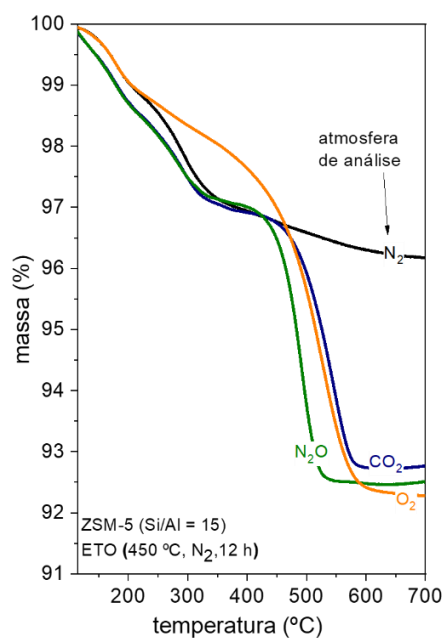
A Figura 27 refere-se à mesma amostra quando submetida a diferentes atmosferas oxidantes no momento da análise da TGA. Nota-se que as atmosferas oxidantes são capazes de degradar mais o coque presente na estrutura do que o N_2 .

Ainda, considerando que as três curvas atingiram patamares equivalentes pode-se indicar um potencial poder oxidante relativo entre os gases de estudo, em relação à degradação do coque formado: se o platô (relacionado apenas à estrutura da zeólita sem o coque) é atingido em menor temperaturas indica que a atmosfera é mais oxidante, foi necessária menor energia do sistema para a degradação das espécies disponíveis.

Nesse sentido, a relação entre os poderes oxidantes a observada segue a sequência: $N_2O > O_2 > CO_2 > N_2$, sendo as temperaturas aproximadas dos

patamares dadas por: $T_{platô\ N_2O} \approx 535\ ^\circ C$, seguido do O_2 com $T_{platô\ O_2} \approx 580\ ^\circ C$ e CO_2 com $T_{platô\ CO_2} \approx 600\ ^\circ C$.

Figura 27 - TGA para a amostra de ZSM5 com coque referente as diferentes atmosferas oxidantes no momento da análise de TGA ($N_2 + O_2$, CO_2 , N_2O e O_2) para a zeólita com razão $Si/Al = 15$, que catalisou a reação ETO nas condições: $450\ ^\circ C$, 12 h, N_2 como gás de arraste.



5.3.2 Avaliação da composição do coque

A Figura 28 refere-se a distribuição de compostos encontrados pela técnica de GCMS.

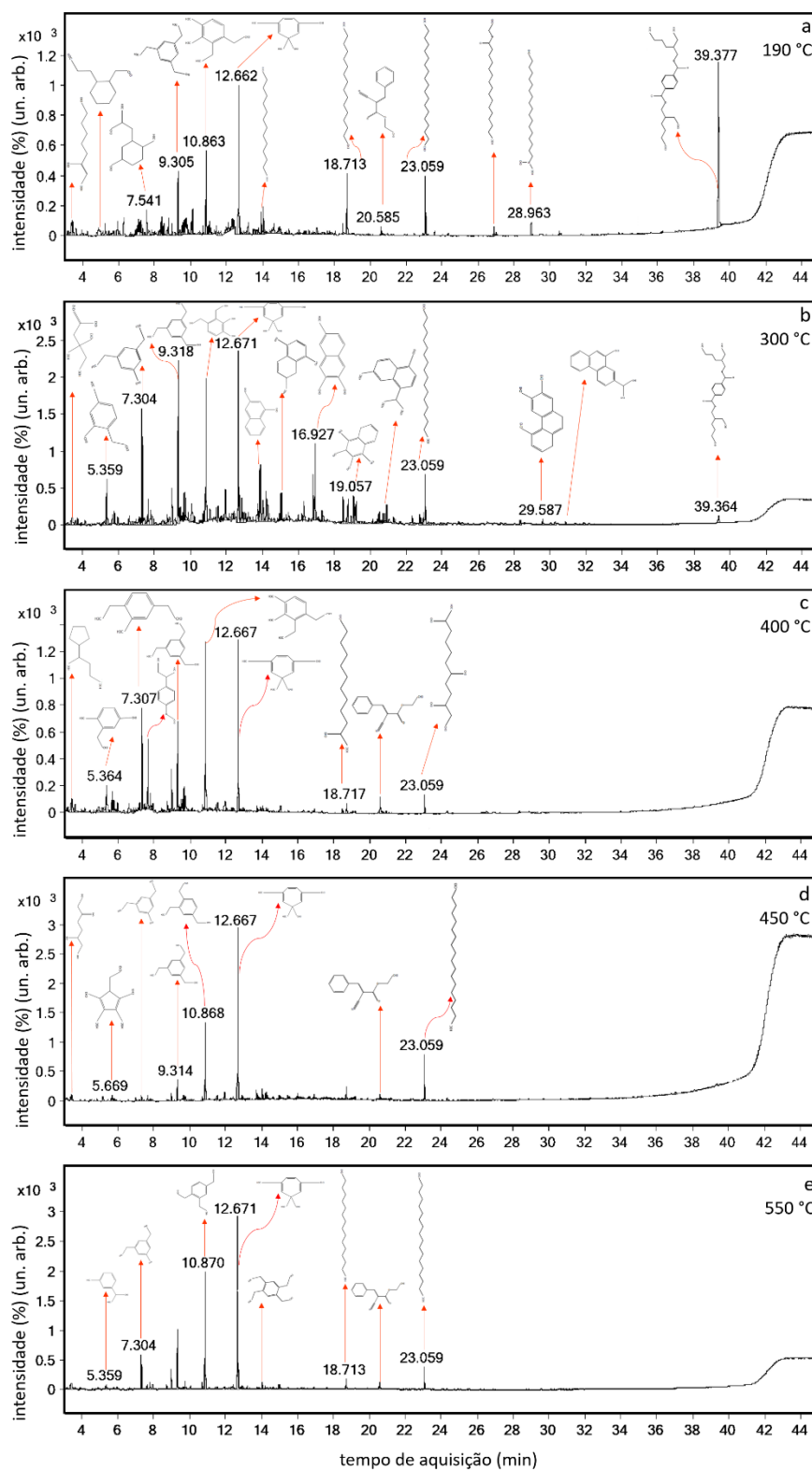
Quando a reação se processou a baixa temperatura, 190 °C, foram encontrados principalmente compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos com até um anel carbônico na estrutura.

A 300 °C foi encontrada maior diversidade de compostos no coque estudado devido, como descrito no item 5.3.1, à maior possibilidade de percolação dos reagentes na totalidade da estrutura do material. A temperatura ideal para melhor difusão associado ao efeito de confinamento estabeleceu condições ideais para que estruturas de maior diâmetro cinético pudessem ser formadas. Essa maior distribuição de compostos no coque a 300 °C em relação as demais temperaturas justifica a diferença na coloração observada (tonalidade de marrom) na Figura 21.

A partir de 400 °C são encontrados majoritariamente compostos alicíclicos e aromáticos com até um anel na estrutura, provavelmente devido a maior velocidade de reação com a consequente formação de coque. O coque formado ocasiona no impedimento da difusão dos reagentes até o interior dos poros resultando na formação de uma camada externa, como descrito no item 5.3.1, esse menor volume do material que atua como catalisador e a maior energia cinética dos constituintes do meio reacional provavelmente resultam na maior seletividade aos compostos menores.

Outro ponto a ser observado é que em todas temperaturas foram encontrados compostos oxigenados, sustentando a hipótese de que estes são os precursores dos constituintes da HCP.[31,32,33]

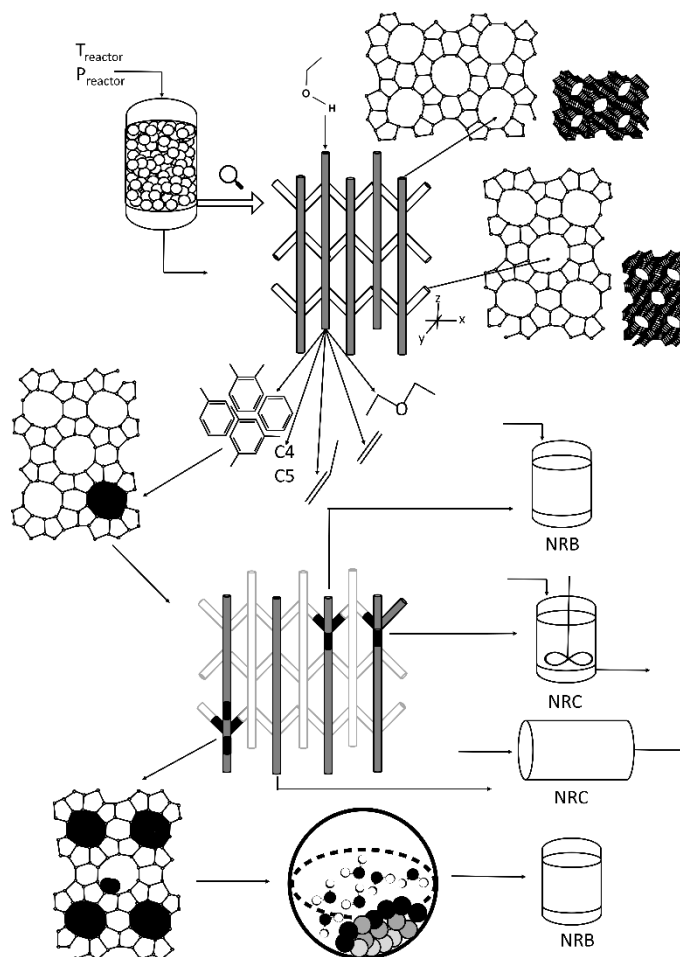
Figura 28 - Esquema da distribuição dos compostos constituintes do coque formado a partir da reação ETO em diferentes temperaturas: **a)** 190 °C. **b)** 300 °C. **c)** 400 °C. **d)** 450 °C. **e)** 550 °C.



5.3.3 Proposta de dinâmica de oclusão

A Figura 29 ilustra uma proposta de dinâmica de oclusão dos poros da rede da zeólita pela deposição do coque a fim de explicar os dados da termogravimetria em que houve a queima de coque em temperaturas inferiores à da reação (100 – 450 °C). Sugere-se que a dinâmica de formação do coque se dê como ilustrado na Figura 29 em analogia aos nanoreatores: NRC (nanoreator contínuo) e NRB (nanoreator em batelada).[42,43,55]

Figura 29 - Esquema de dinâmica de formação de coque nos canais da zeólita ZSM5 em analogia aos microreatores NRB (nanoreator em batelada) e NRC (nanoreator contínuo).



O caso do nano reator pistonado (NRC) é tido quando os poros da zeólita não estão ocluídos pelo coque, permitindo uma livre difusão dos reagentes e produtos pelo canal do material.

Quando os canais adjacentes estão ocluídos, de forma a ser possível a entrada dos reagentes mas não sua saída, pode-se fazer a analogia com um nano vaso de batelada alimentada (NRB). Quando um dos canais laterais está livre, sendo possível a analogia com um regime permanente, tem-se um equivalente de mistura perfeita (NRC).

Quando a situação de oclusão dos canais da zeólita pode ser comparada ao de regime em batelada temos a explicação para os diversos tipos de coque observados na análise de TGA.

Nesse sistema, análogo ao processo em batelada, os reagentes e produtos que ali foram encerrados até o fechamento total dos canais adjacentes depositam-se na parede do poro. A tendência de prosseguimento da reação se mantém nesses clusters e, à medida que a reação prossegue, os novos compostos formados também depositam-se (provavelmente compostos maiores) até que o novo equilíbrio local seja atingido (devido à formação dos novos compostos, alteração da pressão e composição local). Vale notar que os aglomerados (clusters) são da ordem de grandeza das moléculas, o que induz ao efeito capilar[49], ou seja, a tendência de interação entre as moléculas e a superfície do material (por interações de Van de Waals e ligações de hidrogênio).[21,23,24]

As moléculas de etanol e água que permaneceram nesse volume e/ou foram formadas (por desidratação) nesses clusters tem a capacidade de solvatar e, assim, estabilizar os compostos.[26,56,57,58]

A solvatação induz a uma situação de menor energia local[26] afetando a energia cinética das moléculas (com isso, também afeta os choques intermoleculares e entre as paredes) e, assim, a solvatação induz a uma variação da pressão relativa local, condicionando a um novo patamar de equilíbrio.

Devido ao alto grau de confinamento das moléculas no sistema e a diminuição do grau de liberdade é possível ainda que haja condensação no interior desses clusters.

Essa dinâmica será melhor elucidada com estudos posteriores sobre dinâmica de atuação do HCP e de formação de coque inativo através das técnicas *operando* e simulações por AIMD (*ab initio molecular dynamics*) para avaliação, respectivamente, da avaliação temporal da reação ETO e da variação da energia de Gibbs do sistema.

5.3.4 Avaliação da deformação estrutural

A Figura 30 (e os Apêndices de C a G) refere-se aos difratogramas feitos em condição *operando* quando as amostras com razão Si/Al = 15 atuaram como catalisadores na reação ETO com temperaturas na faixa de $190\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550\text{ }^{\circ}\text{C}$. As linhas se referem a cada temperatura e as colunas a mesma faixa observada de 2θ .

Consta na literatura que zeólitas ZSM5 coqueadas passam da estrutura cristalina ortorrômbica para a tetragonal, um grupo espacial com maior elementos de simetria.[39]

Pela coluna I ($3,5 \leq 2\theta \leq 5,0$), nota-se que o primeiro pico, na faixa de 3,8 – 4,1, perde significativa intensidade com o decorrer da reação, com destaque para as variações apresentadas quando nas temperaturas de 550 °C, 300 °C e 190 °C. A temperatura de 550 °C a perda de intensidade do pico citado é contínua durante todo o tempo de reação (3 h), a 300 °C alcança estabilidade após 50 min e a 190 °C após 20 min.

Indicando que altas temperaturas, em que há rápida conversão, bloqueio e envenenamento dos canais (como visto no item 5.3.1), há a produção de compostos maiores que tensionam a estrutura do material referente a essa região do difratograma, ocasionando na perda de intensidade observada. Em menores temperaturas a constituição do coque é diferenciada (provavelmente compostos menores) que logo são acomodados na estrutura, resultando em menor tensão e deformação, alcançando a estabilidade estrutural.

Como observado na literatura[39] referente a faixa de picos da coluna II ($8,5 \leq 2\theta \leq 9,3$), o pico duplo da estrutura original passa a ser um pico simples quando a amostra está coqueada. Em todas as temperaturas essa tendência é observada (perda da intensidade associada à uma tendência de junção dos picos), sendo mais pronunciada nas temperaturas de 550 °C (AII) e 300 °C (D II). Comportamento devido, provavelmente, ao anteriormente apontado e a maior

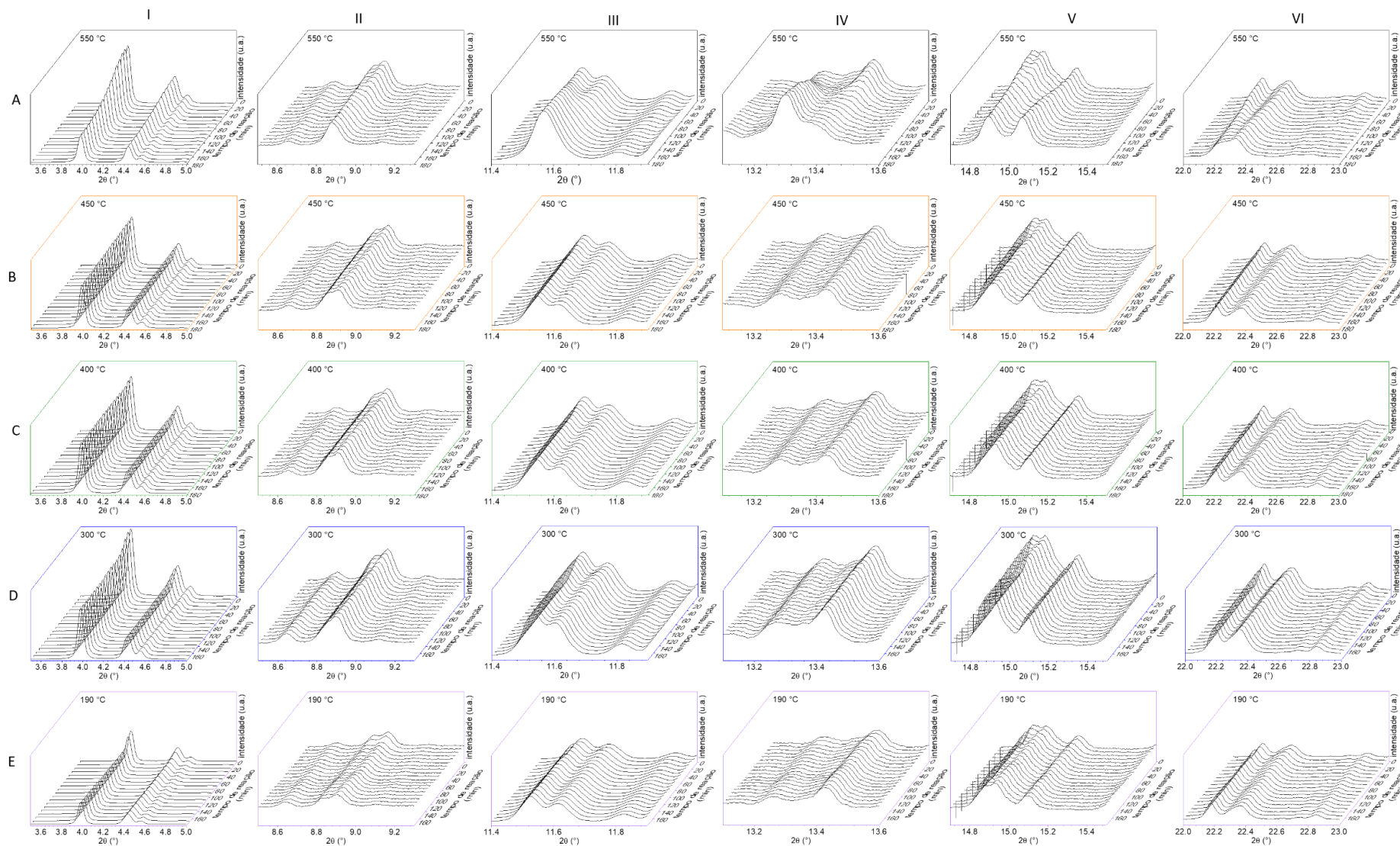
quantidade de coque apresentada na amostra a 300 °C (como visto na Figura 25 do item 5.3.1).

A coluna III ($11,4 \leq 2\theta \leq 11,9$) e a coluna V ($14,7 \leq 2\theta \leq 15,5$) mostram claras junções dos picos referente a amostra a 550 °C (AIII e AV). Tendências que nas demais temperaturas não são observadas (como visto na coluna III) ou apresentaram tendência mais sutil (como visto na coluna V) (destaque para a amostra a 450 °C – BV - que também apresenta a tendência de junção dos picos, ainda que menos pronunciada). O difratograma da amostra a 550 °C na região da coluna IV ($13,1 \leq 2\theta \leq 13,6$) (AIV) exibe uma inversão da intensidade do sinal dos picos adjacentes para a mesma amostra, comportamentos não observados nas demais temperaturas.

Esses resultados sustentam a teoria levantada a partir da Figura 25 do item 5.3.1 em que quando a reação ETO se processa a 550 °C há tão rápidas conversões que a difusão dos reagentes e produtos até o centro do cristal é dificultada, levando a formação de uma camada externa de coque extremamente tensionada, responsável pelas pronunciadas diferenças observadas nos difratogramas nessa temperatura.

A coluna VI refere-se a região de $22 \leq 2\theta \leq 23$, nota-se nos difratogramas a 550 °C (AVI) que houve a junção dos picos duplos, comportamento paralelo ao encontrado na literatura.[39,40]

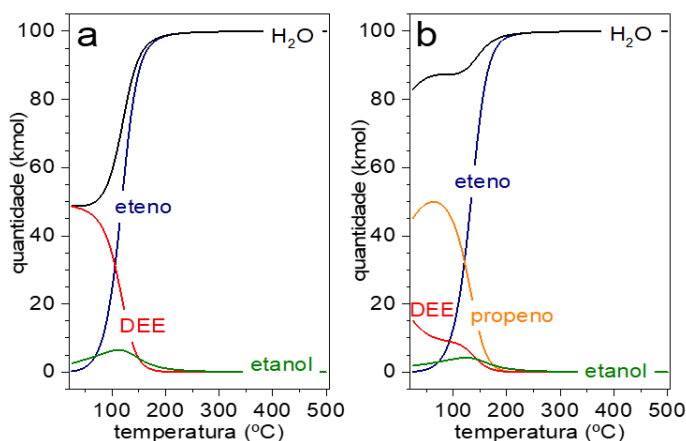
Figura 30 - DRX *operando* relacionado as temperaturas da reação ETO. Linhas: **A (preta); T = 550 °C. **B (laranja)**; T = 450 °C. **C (verde)**; T = 400 °C. **D (azul)**; T = 300 °C. **E (lilás)**; T = 190 °C. Colunas se referem a mesma faixa de 2θ (°): **I)** 3,5 – 5. **II)** 8,5 – 9,3. **III)** 11,4 – 11,9. **IV)** 13,1 – 13,6. **V)** 14,7 – 15,5. **VI)** 22 – 23.**



5.4 Proposta de mecanismo

Para auxiliar no entendimento das etapas reacionais, fez-se a simulação das reações do etanol em função da temperatura em um reator de Gibbs (em equilíbrio) obtendo como produto o eteno (Figura 31a) e o DEE e propeno (Figura 31b).

Figura 31 - Curvas de equilíbrio de Gibbs para as reações de desidratação do etanol com formação de **(a)** DEE e **(b)** DEE e propeno.



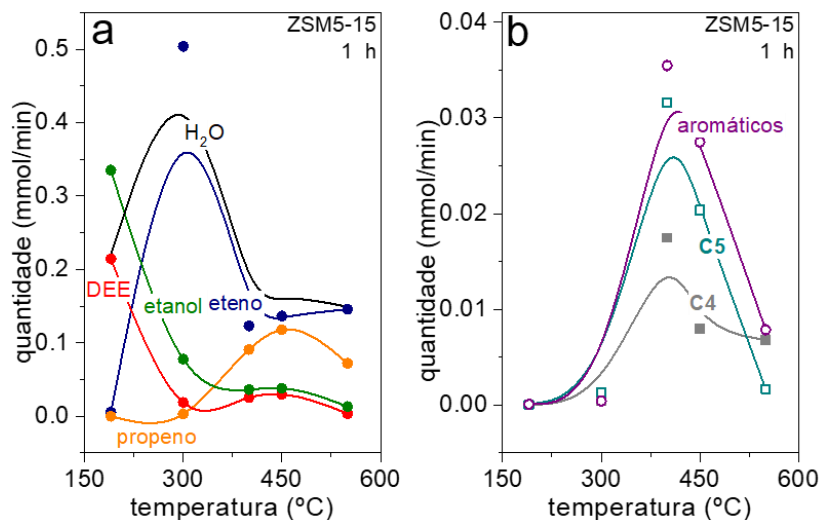
Nota-se na Figura 31a que em temperaturas mais baixas há a tendência de formação do DEE pela reação de desidratação bimolecular do etanol com formação de água em igual quantidade pela estequiometria. Essa reação ocorre mais facilmente, pois a remoção de uma molécula de água a partir de duas moléculas de etanol é facilitada em relação a remoção de uma molécula de água a partir de uma única molécula de etanol devido ao efeito conformacional do reagente. Em aproximadamente 106 °C há equivalência na quantidade de DEE e eteno formados, indicando que ambas as reações de desidratação do etanol (monomolecular e bimolecular) são seletivas. A partir de 106 °C a desidratação monomolecular é favorecida (com a formação de eteno) e em aproximadamente 200 °C há a tendência majoritária de formação do eteno e conversão total do etanol.

Ao se considerar a formação do propeno como produto direto das reações ETO obtém-se o gráfico da Figura 31b. Em relação a desidratação do etanol, nota-se que em baixas temperaturas (até aproximadamente 92 °C) há a formação preferencial do DEE, indicando a maior tendência de ocorrer a reação de desidratação bimolecular. A tendência de formação do eteno é crescente com a temperatura até aproximadamente 220 °C, a partir dessa temperatura há a tendência de conversão completa do etanol exclusivamente a partir da reação monomolecular.

Com relação ao propeno, produto de interesse no presente trabalho, apresenta alta seletividade até a aproximadamente 120 °C. Nota-se que o crescimento da quantidade do propeno no sistema relaciona-se com a seletividade ao DEE, que é diminuída. Já o eteno apresenta crescimento constante e não sofre variações em relação a quantidade do propeno formado. Esse comportamento indica que em um reator de Gibbs a formação do propeno se daria a partir do DEE.

Entretanto, ao se considerar os dados obtidos experimentalmente a dinâmica da reação se altera. As Figura 32 refere-se aos resultados de vazão molar ($\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$) pela temperatura para a reação ETO catalisada pela amostra com razão Si/Al = 15, com TOS = 1 h (dado que é o ponto de maior seletividade ao propeno). A vazão molar da água foi tida por uma razão 1:1 para cada mol de DEE e eteno formados sendo, portanto, a soma de ambos.

Figura 32 - Curvas experimentais da vazão molar pela temperatura com formação de **(c)** DEE, eteno e propeno e **(d)** C4, C5 e hidrocarbonetos maiores.



A Figura 32 é um paralelo ao reator de Gibbs ao se considerar apenas a formação de propeno. Em relação as reações de desidratação: até 200 °C a formação de DEE é favorecida (reação bimolecular). A partir de 200 °C até 300°C a formação de eteno é preferencial (monomolecular), quando começa a decair, havendo então início da formação do propeno. Esse comportamento indica que o propeno é formado a partir do eteno (oposto ao indicado no reator de Gibbs).

Ao se observar a Figura 32 a e b, nota-se que o comportamento do DEE é equivalente aos dos hidrocarbonetos maiores (C4, C5 e aromáticos) em temperaturas maiores que 300 °C e análoga a curva de propeno. Esse comportamento indica que o DEE é responsável pela formação da HCP que catalisa a formação do propeno, sendo um estado de equilíbrio dinâmico entre DEE e HCP.

Essa indicação de dinâmica é plausível com a literatura ao se considerar a constituição inicial da HCP por heterocicloalcanos que serão convertidos aos aromáticos, até que haja a oclusão total do material.

Nota-se ainda que o ponto de máxima quantidade ao propeno se dá a 450 °C, a partir dessa temperatura a quantidade de eteno se mantém e de hidrocarbonetos maiores e DEE começam a decair, decaindo também a

quantidade de propeno. Esse comportamento indica um ponto ótimo de HCP e quantidade de eteno para a formação de olefinas leves.

Dessa forma, a dinâmica da formação do propeno é indicada nas equações (1) e (2), que propõem que: I) a formação do propeno se dá a partir do eteno. II) O éter gera a piscina autocatalítica de hidrocarbonetos. III) O propeno é formado apenas após a formação da HCP e na presença de uma quantidade ótima de eteno.



A Figura 33 ilustra o mecanismo proposto para a reação ETO. As setas laranjas indicam a sequência de formação de DEE, as setas azuis de eteno, as setas vermelhas de propeno e as verdes de aromáticos (HCP).

Com relação a formação do DEE (setas laranjas): I) inicialmente o etanol adsorve na superfície da zeólita. II) Na sequência outra molécula de etanol é adsorvida formando uma ponte de hidrogênio entre ambos. III) Então, há uma rotação com a quebra dessa ponte, a consequente formação de uma molécula de água e a formação da ligação C-O do éter. IV) O DEE se desorve da zeólita, restituindo o catalisador.[59]

Para a formação de eteno (setas azuis): I) o etanol adsorvido faz uma rotação e rompe a ponte que fazia com o hidrogênio da zeólita. II) O H do C final da molécula de etanol faz a ponte na mesma posição da zeólita, adsorvendo-se a ela. III) Na sequência há a formação de uma molécula de água e de eteno.[59]

A formação dos compostos aromáticos que compõem a HCP (setas verdes): I) se dá a partir do DEE adsorvido que, em presença de outra molécula de etanol forma um heterociclo de oxigênio. II) Esse oxigênio do ciclo tem maior facilidade em formar nova ponte de H na superfície do catalisador, o que ocasiona sua abertura e, na presença de outra molécula de DEE, forma um anel aromático. III) Esse aromático pode possuir ainda um átomo de oxigênio capaz

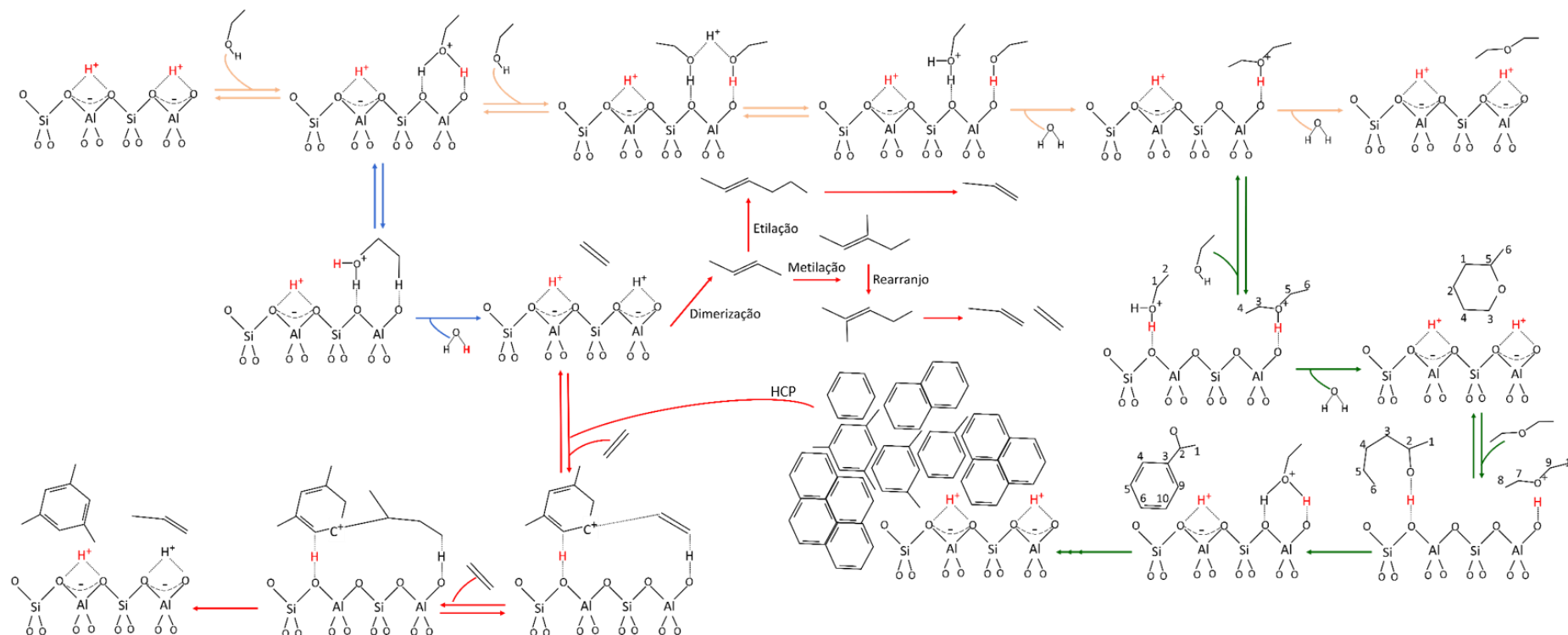
de formar ponte de H e ramificar a cadeia. O aromático pode ainda ser adsorvido na superfície do catalisador formando um carbocátion passível de atuar como centro catalítico, compondo o *hydrocarbon pool* (HCP).[7,31,32,33]

A formação de propeno (setas vermelhas) pode ocorrer por duas vias principais: a partir de reações de dimerização e quebra do eteno e a partir da adição de grupos alquila aos constituintes do HCP.

A primeira rota consiste na: I) dimerização do eteno com a formação de but-2-eno, na sequência há etilação com a formação do hex-2-eno que será quebrado em propeno. II) o eteno é dimerizado a but-2-eno e, então metilado a 3-metilpent-2-eno. Na sequência haverá um rearranjo para uma forma mais estável: 2-metilpent-2-eno, que será quebrado em propeno e eteno.[60]

Para a segunda rota que requer a existência do HCP: I) são necessárias duas moléculas de eteno que, estabilizadas pelo carbocátion do anel aromático, tem suas ligações duplas abertas (para que a densidade eletrônica estabilize o carbocátion) com a consequente formação da ligação C-C, formando assim um pseudoradical sec-butil no anel. II) O pseudoradical é quebrado com a consequente formação da dupla do propeno e a metilação do anel. III) O anel passará por reações de adição e consequente aromatização até o limite estrutural dos poros do material.[4,7,34]

Figura 33 - Proposta de mecanismo da reação ETO na superfície da zeólita.



6 CONCLUSÕES

Pode-se concluir até o presente momento do trabalho que as zeólitas ZSM5 são promissores materiais para a catálise das reações de conversão do etanol a olefinas, com destaque para a razão Si/Al = 15 (sendo a acidez a principal característica que leva a formação do propeno).

Em relação a desidratação do etanol, a reação bimolecular (com formação de DEE) é preferencial em temperaturas mais baixas, com catalisadores mais ácidos e durante as primeiras horas de reação. Esse comportamento é devido, provavelmente, a necessidade de haver sítios ácidos que estabilizem ambas as moléculas de etanol para a formação do éter e, para isso, a energia do sistema deve ser baixa.

A reação monomolecular com formação de eteno é favorecida em maiores temperaturas, catalisadores menos ácidos e em maiores tempos de reação. Comportamento devido, provavelmente, a dificuldade conformacional de haver a remoção de água de uma mesma molécula, tendo necessidade de que haja maior energia no sistema para facilitar essa reação. A menor acidez favorece o eteno pelo desfavorecimento ao DEE, assim como em maiores tempos de reação, em que os sítios ativos já estejam ocupados por hidrocarbonetos maiores e não disponíveis para a estabilização do etanol e formação do DEE.

Em relação ao mecanismo da ETO em zeólitas, indica-se que a formação do propeno se dá a partir do eteno e o éter formado gera a piscina autocatálítica de hidrocarbonetos, apenas então, com a existência da HCP e de eteno em excesso no sistema, o propeno é sintetizado.

A dinâmica de oclusão dos canais da zeólita ZSM5 pelo coque pode ser comparada a nano reatores em regime permanente (NRC) e em regime descontínuo (NRB) ocasionada pelas diferentes formas de deposição do coque pelos canais paralelos do material. Os análogos aos nano reatores em batelada consistem em formações de aglomerados com distinta distribuição de produtos.

Nesse sentido, a formação de coque tem um efeito químico (ciclo autocatalítico), físico e dinâmico na reação de ETO na zeólita ZSM5.

Em relação à deformação estrutural, o tensionamento ocasionado pela oclusão dos canais da rede pelo coque altera a característica cristalográfica do material. Foram observadas diferenças significativas principalmente quando a temperatura da reação ocorreu a 550 °C, devido, provavelmente a velocidade de reação e deposição do coque. Essa dinâmica dificulta a difusão até o interior dos cristais do material ocasionando maior tensão e deformação da estrutura quando nessas condições.

Com relação às diferentes atmosferas, existe um ponto ótimo quanto ao poder oxidante: pode ocorrer o favorecimento da formação dos compostos ativos constituintes da piscina de hidrocarbonetos (como quando em presença de CO₂) ou degradar os intermediários ativos formados e induzir aos aromáticos tão rapidamente que ocluam os canais e envenenem o catalisador, interferindo negativamente na formação do produto de interesse (como fizeram o O₂ e N₂O).

Nota-se ainda que quando em atmosfera de CO₂ houve maior seletividade ao propeno (permanecendo alta em maiores TOS), indicando que o CO₂ contribui para a formação da HCP.

Conclui-se a partir disso e dos dados da TGA que a HCP deve ser composta, principalmente, do coque do tipo 2 (250 – 500 °C), que são capazes de adsorver na superfície da zeólita quer pela presença de heteroátomos de oxigênio que estabelecem ligações de H com o catalisador, quer pela possibilidade do anel ainda ser passível de sofrer adições, resultando na formação do propeno (como consta no esquema proposta da Figura 33).

REFERÊNCIAS

- 1 GORE, Al. **Nossa Escolha: um plano para solucionar a crise climática**. São Paulo, Manole, 2010.
- 2 CRUZ, M. G., GUERREIRO, E., RAIHER, A. P. *A Evolução da Produção de Etanol no Brasil, no Período de 1975 a 2009*. **Revista Econômica do Nordeste**. p.141-159, v.43, n.4. Disponível em: “doi.org/10.61673/ren.2012.248”, 2012.
- 3 CLARK, J. H & DESWARTE, F. E. I. **Introduction to chemicals from biomass**. 2 ed., West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- 4 ZENG, S. et al. - *Revealing the roles of hydrocarbon pool mechanism in ethanol-tohydrocarbons reaction*. **Journal of Catalysis**. n.413, p. 517-526, 2022.
- 5 MARTINS, L. et al. **Processo para produção de olefinas leves (eteno e propeno) e aromáticos a partir do metanol e etanol utilizando CO₂ como gás auxiliar**. Depositante: Universidade Estadual Paulista. BR 10 2022 021809 9, 2022.
- 6 ZOUBIDA, L. & HICHEM, B. *The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5*. In: **Nanocrystals and Nanostructures**. InTech, 2018, Cap. 3. p. 43-62. Disponível em: “dx.doi.org/10.5772/intechopen.77020”, 2018.
- 7 GUINET, M & RIBEIRO, F. **Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts**. Catalytic Science Series. V. 9. Londres: Imperial College Press, 2011.
- 8 PANOVA, G. I. Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide. **Advances in oxidation catalysis**. p. 18-32, v.4, n. 1, 2000.
- 9 EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Estudos do Plano Decenal de Expansão de Energia 2032**. Disponível em: < https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-689/topico-640/PDE%202032%20-%20Oferta%20de%20Biocombustiveis_27dez2022_envio.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- 10 RFA - RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **World Fuel Ethanol Production by Region**. Disponível em: <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- 11 STÖCKER, M. *Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior*. **Chemical Science**. Disponível em: “DOI: 10.1039/d0sc02589e”, 2020.
- 12 COUTINHO, P. L. A. et al. *Braskem's Ethanol to Polyethylene Process Development*. In: **Catalytic Process Development for Renewable Materials**. Weinheim: WILEY-VCH, v. 1, cap. 6, p. 149-165, 2013.
- 13 SUN, J. & WANG, Y. *Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals*. **ACS Catal**. n. 4, p.1078-1090, 2014.
- 14 BORGHT, K. V. et al. *Insights into the Reaction Mechanism of Ethanol Conversion into Hydrocarbons on H-ZSM-5*. **Angew. Chem**. n. 55, p. 1-6, 2016.
- 15 BORGHT, K. V. **Bioethanol Conversion to Hydrocarbons: from Laboratory to Industrial Scale**. 2015. 268 f. Tese de pós doutoramento – Universiteit Gent, 2016.

- 16 LUNA, F.; SCHUCHARDT, U. *Modificação das zeólitas para uso e catálise*. **Química Nova**. v. 24, n. 6, p. 885-892, mar. 2001.
- 17 BERGH, J. van den et al. *Diffusion in Zeolites – Impact on Catalysis*. In: **Zeolites and Catalysis**. Weinheim: WILEY-VCH. v. 1, cap. 13, p. 361-387, 2010.
- 18 MARTINS, L.; CARDOSO, D. *Aplicações catalíticas de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas*. **Química Nova**. v. 29, n. 2, p. 358-364, jan. 2006.
- 19 HUNGER, M. *Catalytically Active Sites: Generation and Characterization*. In: **Zeolites and Catalysis**. Weinheim: WILEY-VCH. v. 2, cap. 17, p. 493-546, 2010.
- 20 MURAOKA, K.; CHAIKITTISILP, W.; OKUBO, T. *Energy Analysis of Aluminosilicate Zeolites with Comprehensive Ranges of Framework Topologies, Chemical Compositions, and Aluminum Distributions*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 19, p. 6184–6193, 2016.
- 21 ČEJKA, J., CORMA, A. & ZONES, S. **Zeolites and Catalysis**. Weinheim: WILEY-VCH, v. 2, cap. 17, p. 493-546, 2010.
- 22 BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. et al. *Descrições estruturais cristalinas dos zeólitos*. **Química Nova**. v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- 23 BEKKUM, H., FLANIGEN, E. M. & JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, p. 11-35, 2011.
- 24 FIGUEIREDO, J. L. & RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- 25 LIU, X. et al. *A diffusion anisotropy descriptor links morphology effects of H-ZSM-5 zeolites to their catalytic cracking performance*. **Nature**. Disponível em: “doi.org/10.1038/s42004-021-00543-w”, 2021.
- 26 BATES, J. *Structure and solvation of confined water and water-ethanol clusters within microporous Bronsted acids and their effects on ethanol dehydration catalysis*. **Chemical Science**. Disponível em “DOI: 10.1039/d0sc02589e”, 2020.
- 27 CATUZO, G. L. **Investigação das propriedades catalíticas de zeólitas ZSM-5 em reações do glicerol**. 2020. 120f. Tese de doutoramento (em Química) - UNESP, Araraquara, 2013.
- 28 POSSATO, L. G. **Transformação do glicerol em compostos de interesse petroquímico catalisada por zeólitas com ordem hierárquica de poros**. 2013. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) - UNESP, Araraquara, 2013.
- 29 FUJIYAMA, S. et al. *Adsorption structure of dimethyl ether on silicalite-1*. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 16, p.15839-15845, 2014.
- 30 JOHANSSON, R. et al. *The Hydrocarbon Pool in Ethanol to-Gasoline over HZSM-5 Catalysts*. **Catalysis Letters**. n.127, p. 1-6, 2009.
- 31 SILVA, L. L. et al. *Investigation of the secondary porosity in ill-crystallized or desilicated ZSM-5 zeolites and its performance on MTH reaction*. **Molecular Catalysis**. n. 529, p. 1-10, 2022.
- 32 LIU, Z. et al. *Oxygen-containing Coke Species in Zeolite-catalyzed Conversion of Methanol to Hydrocarbons*. **Catalysis Science & Technology**. Disponível em: “10.1039/C6CY01463A”, 2016.
- 33 MÜLLER, S. et al. *Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins*. **Journal of Catalysis**. p. 48-59. Disponível em:

"dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.02.013", 2015.

34 SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

35 ATKINS, P. *et al.* **Shrive & Atkins Inorganic Chemistry**. 5 ed. Grã Bretanha: Oxford University Press, 2010.

36 GUINET, M. & MAGNOUX, P. *Organic chemistry of coke formation*. **Applied Catalysis**. P. 83-96, 2001.

37 INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). **Framework Type MFI**. Disponível em: "<https://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?ID=149>". Acesso em: 29 jul. 2024.

38 INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). **Framework Type MFI**. Disponível em: "https://america.iza-structure.org/IZA-SC/mat_cif.php?ID=MFI_1". Acesso em: 29 jul. 2024.

39 ALVAREZ, A. G. *Structural changes on deactivation of ZSM-5. A study by X-ray powder diffraction*. **Materials Chemistry and Physics**. p. 135-140, 1992.

40 ROJO-GAMA, D. *A straightforward descriptor for the deactivation of zeolite catalyst H-ZSM5*. **ACS Catalysis**. p. 8235-8246. Disponível em: "DOI: 10.1021/acscatal.7b02193", 2017.

41 GROEN, J. **Development of Hierarchical Porus Zeolites by Desilication**. Saarbrücken: VDM – Verlag Dr. Müller, 2009.

42 FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

43 LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1999.

44 LAU, W. S. *et al.* *Evidence that N₂O is a stronger oxidizing agent than O₂ for both Ta₂O₅ and bare Si below 1000 °C and temperature for minimum low-K interfacial oxide for high-K dielectric on Si*. **Microelectronics Reliability**. p. 429-433. Disponível em: "doi:10.1016/j.microrel.2006.05.018", 2007.

45 LAU, W. S. *et al.* *Evidence that N₂O is a Stronger Oxidizing Agent than O₂ for the Post-deposition Annealing of Ta₂O₅ on Si Capacitors*. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 36, p. 661-666, 1997.

46 PANOVA, G. I. Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide. **Advances in oxidation catalysis**. v.4, n.1, 2000.

47 PARMON, P. M. *et al.* *Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production*. **Catalysis Today**. Disponível em: "doi:10.1016/j.cattod.2004.12.012", 2005.

48 SMITH, S. M. *et al.* **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

49 CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2007.

50 ZEOLYST. **ZSM-5**. Disponível em: "<https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite->

powders/zsm-5.html". Acesso em: 31 jul. 2024.

51 HAYNES, W. M. Handbook of Chemistry and Physics. 95 ed. eBook ISBN: "978-1-4822-0868-9".

52 THOMMES, M. *et al.* *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. **Pure Appl. Chem.** p. 1051-1069, Disponível em: DOI: "10.1515/pac-2014-1117", 2015.

53 NAVARRO, J. C. *et al.* *Brønsted Acid-Site Density Controls the Mechanistic Cycle and Product Selectivity in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction in BEA Zeolite*. **ACS Catal.**, p. 5989-6000. Disponível em: "doi.org/10.1021/acscatal.3c06077", 2024.

54 NIWA, M. & KATADA, N. New Method for the Temperature Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review. *Chem. Rec.* p. 432-455. Disponível em: "DOI 10.1002/tcr.201300009", 2013.

55 PEREZ, J. E. L. *et al.* Nanoreactors: properties, applications and characterization. **Int. J. Chem. React. Eng.** Disponível em: "doi.org/10.1515/ijcre-2021-0069", 2021.

56 BATES, J. & GOUNDER, R. *Kinetic effects of molecular clustering and solvation by extended networks in zeolite acid catalysis*. **Chemical Science**. Disponível em: "10.1039/d1sc00151e", 2021.

57 ALEXOPOULOS, K. *et al.* *Anharmonicity and Confinement in Zeolites: Structure, Spectroscopy, and Adsorption Free Energy of Ethanol in H-ZSM5*. **The Journal of Physical Chemistry**. Disponível em: "doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00923", 2016.

58 NGUYEN, C.M. *et al.* *Theoretical study of the adsorption of C1-C4 primary alcohols in H-ZSM-5*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 12, 9481-9493, 2010.

59 REYNIERS, M & MARIN, G. *Experimental and Theoretical Methods in Kinetic Studies of Heterogeneously Catalyzed Reactions*. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**. Disponível em: "10.1146/annurev-chembioeng-060713-040032", 2014.

60 AMSLER, J. *et al.* - *Theoretical investigation of the olefin cycle in H-SSZ-13 for the ethanol-to-olefins process using ab initio calculations and kinetic modeling*. *Catalysis Science & Technology*. n.12, p. 3311-3321, 2022.

PLANO DE ATIVIDADES A SEREM DESENVOLVIDAS PARA O PRÓXIMO PERÍODO

Considerando a continuidade ao doutorado, serão feitas análises com o intuito de elucidar as etapas reacionais da reação de transformação do etanol a olefinas, definindo assim as melhores condições de operação.

Inicialmente análises por termogravimetria serão estudadas e comparadas, de forma a estimar a proporção relativa de coque em cada material.

Através da extração e análise do coque por GC-MS, os picos deconvoluídos dos espectros de TGA poderão ser correlacionados à cada espécie presente no coque analisado.

Busca-se definir a dinâmica da piscina de hidrocarbonetos e a consequente formação de coque, com o mapeamento dos compostos formados. Busca-se definir também a dinâmica do efeito da solvatação por água (formada na etapa de desidratação do álcool) nos sítios ácidos da zeólita ZSM5 comercial, bem como a dinâmica de cada reagente para o prosseguimento da reação.

Quanto às técnicas de análise empregadas, o trabalho será baseado principalmente nas técnicas operando (DRX, Raman, RMN) para uma dimensão mais ampla do caminho da reação e o desenvolvimento dos dados com o tratamento matemático aplicável para cada técnica. Ainda, as etapas reacionais serão avaliadas energeticamente, a partir de simulações da dinâmica molecular dos reagentes e produtos no meio reacional e sua interação com a superfície da zeólita.

Associado às análises, o levantamento bibliográfico correspondente ao entendimento e tratamento de dados será feito e a tese final elaborada. A Tabela 6 refere-se à distribuição prevista das análises quanto aos bimestres que se seguem.

Tabela 6 - Cronograma das atividades a serem desenvolvidas por mês, durante a vigência da bolsa.

Atividade	Meses			
	11-12	12-24	23-36	37-48
Levantamento bibliográfico	X	X	X	X
Estudo da reação com adição de DEE, eteno, H ₂ O	X			
Levantamento dados cinéticos	X			
GC/MS + TGA	X			
Extração e especiação do coque externo por GC-MS	X			
Extração e especiação do coque interno por GC-MS	X			
(extração em diclorometano e determinação das espécies pela biblioteca NIST)				
Raman operando (tratamento dos espectros por PCA e por MCR-ALS)		X	X	X
RMN operando		X	X	X
DRX operando (Paineira-Sirius) para avaliação da modificação estrutural durante a reação (refinamento Rietveld dos difratogramas)	X	X	X	
Modelagem da dinâmica molecular (AIMD) por software VASP®		X	X	X
Relatório	X	X	X	X
Divulgação	X	X	X	X

APÊNDICE A – CALIBRAÇÃO DO CROMATÓGRAFO E BALANÇO DE CARBONO DOS TESTES CATALÍTICOS

Inicialmente, foram selecionados os compostos que foram utilizados como padrões de cromatografia. Várias injeções de uma mistura padrão conhecida dos reagentes e produtos foram realizadas e a média das áreas calculada. Outros compostos que não faziam parte do conjunto dos padrões, mas que poderiam eluir do reator foram agrupados em famílias de compostos, como por exemplo, compostos aromáticos (xilenos e alquil aromáticos), C4 (1-buteno, 2-buteno e metilpropeno) e C5 (1-penteno, 2-penteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno).

Para a reação genérica da Equação 1 fez-se o balanço de carbono referente a corrente de saída do reator em cada injeção (considerando a entrada de etanol fixa e a saída como sendo eteno, DEE, propeno, buteno, penteno, ciclohexano, tolueno, xileno, trimetilbenzeno e aromáticos de maior cadeia que foram arranjados com base na calibração do tetrabenzeno).

Inicialmente, foi calculado a fração molar de cada composto a partir dos valores de calibração (C_i) e da área (A_i) correspondente aos picos correspondentes do cromatograma (Equação 2).

No balanço, o N_2 foi usado como padrão de vazão por ser inerte e, portanto, ter sua vazão conhecida em toda reação (Equação 3), foi calculada então a fração molar relativa de N_2 na corrente total (Equação 4).

Pela Equação 5 foi calculado a vazão de cada composto na corrente total (considerou-se que a vazão de saída do reator corresponde a vazão total do gás de arraste, o que é verdadeiro considerando a ordem de grandeza da vazão do reagente e do gás de arraste).

Os valores de conversão e seletividade são dados pelas equações 6 e 7, respectivamente (considerando A como reagente limitante).

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad 1$$

$$n_i = A_i * C_i \quad 2$$

$$n_{N_2} = 1 - \sum n_i \quad 3$$

$$n_{r\ N_2} = n_{N_2} * v_{N_2} \quad 4$$

$$F_i = n_i * (n_{r\ N_2} + v_{N_2}) \quad 5$$

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad 6$$

$$S_D = \frac{a}{d} \cdot \frac{F_D}{F_{A0} - F_A} \quad 7$$

Sendo:

n_i = fração molar de cada composto

$A_{reação}$ = área obtida em cada injeção após a reação

C = valor de calibração para cada composto

$n_{r\ N_2}$ = fração molar relativa de N_2 na corrente total (mol/min)

v_{N_2} = vazão de N_2 (mol/min)

F_i = vazão de cada composto (mol/min)

X_A = conversão do reagente A

S_D = seletividade ao produto D

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1999.

APÊNDICE B – EQUAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE GIBBS

Considerando as temperaturas do estudo e o ponto de ebulição dos compostos envolvidos pode-se afirmar que o sistema em estudo é ideal, em fase gasosa e de composição variável (há consumo dos reagentes e formação dos produtos).

A Equação 1 refere-se a uma equação de reação genérica de equilíbrio em sistemas gasosos. A Equação 2 refere-se à relação entre a energia de Gibbs, a temperatura, entalpia a entropia do sistema. Para que o equilíbrio seja atingido a energia de Gibbs deve ser minimizada. Nessa equação o valor da entropia é tabelado para cada temperatura e a entalpia é calculada pela Equação 3, conhecida como equação de Gibbs-Helmholtz, e $\ln K_p$ pode ser expresso através da série de potências que consta na Equação 4.

Essas equações constituem um processo iterativo em que cada temperatura resultará em um valor de $\ln K_p$ (pela Equação 4), em seguida de ΔH (pela Equação 3) e ΔG (pela Equação 2).

Para que haja a relação entre quantidade mássica e a temperatura, como foi preferido exibir no presente trabalho, é necessário usar a Equação 5 que correlaciona (em sistemas gasosos) a energia de Gibbs calculada anteriormente com o quociente próprio das pressões (Q_p), esse quociente é relação das pressões parciais do sistema (Equação 6). Por fim, a pressão parcial de cada componente do sistema é proporcional, em termos mássicos, a pressão total, como consta na Equação 7.

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)} \quad 1$$

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S^0 \quad 2$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad 3$$

$$\ln K_p = \frac{A}{T} + B + C \ln T + D T + E T^2 + \dots \quad 4$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad 5$$

$$Q_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad 6$$

$$p_i = x_i p \quad 7$$

Sendo:

ΔG = energia de Gibbs do sistema

ΔG^0 = energia de Gibbs padrão do sistema em cada temperatura

ΔH^0 = entalpia padrão do sistema em cada temperatura

T = Temperatura do sistema

ΔS^0 = entropia padrão do sistema em cada temperatura

K_p = constante de equilíbrio da reação em sistema gasoso

$A, B, C, D, E \dots$ = constantes da equação tabelados para cada temperatura

Q_p = quociente próprio das pressões

p_i^i = pressão parcial de cada componente do sistema

x_i = fração molar do componente i do sistema

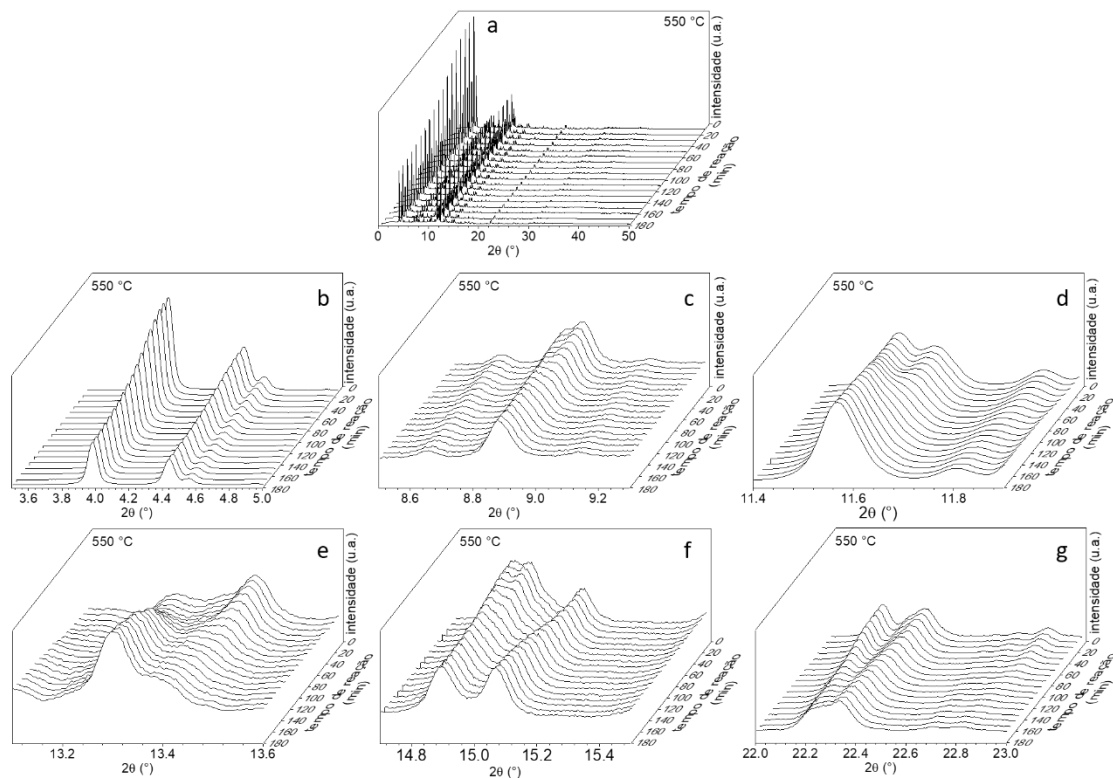
p = pressão total do sistema

SMITH, S. M. et al. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2007

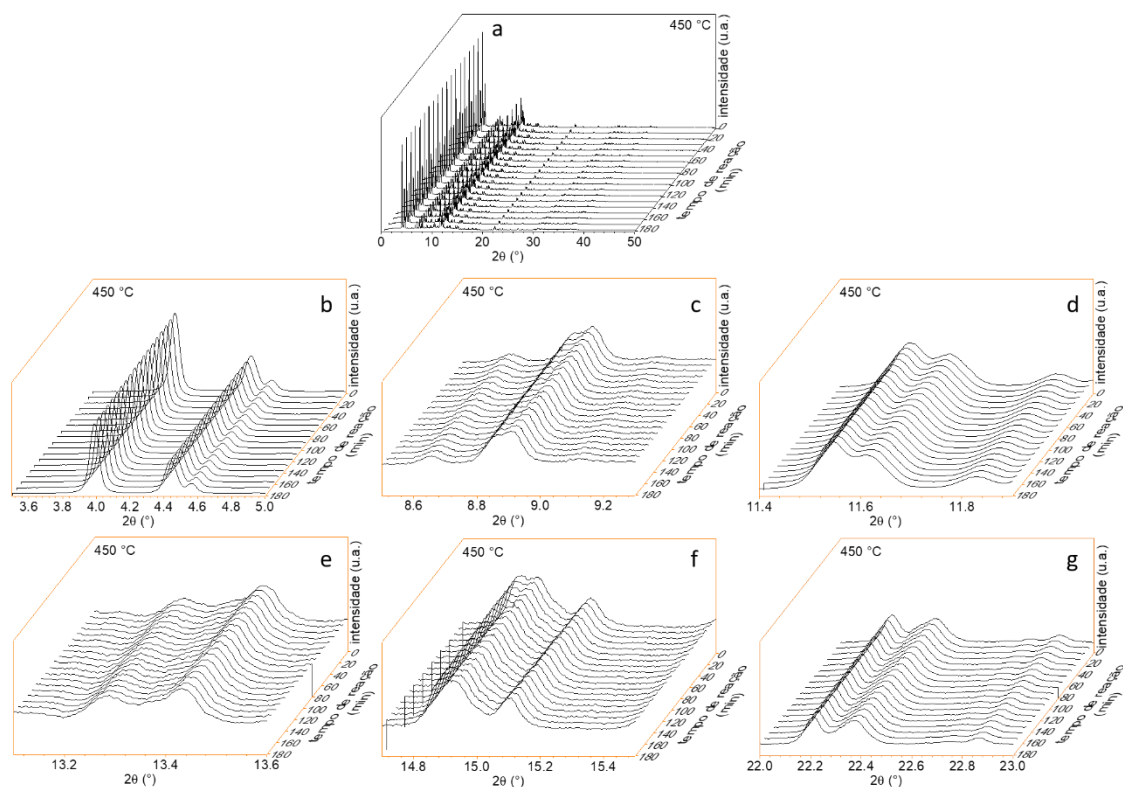
APÊNDICE C – DRX OPERANDO $T_{\text{REAÇÃO}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, (SI/AL = 15, TOS = 3 H)

Figura AC – (a) DRX operando relacionado para a reação ETO a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Faixas $2\theta\text{ }(^{\circ})$ observadas: **(b)** 3,5 – 5. **(c)** 8,5 – 9,3. **(d)** 11,4 – 11,9. **(e)** 13,1 – 13,6. **(f)** 14,7 – 15,5. **(g)** 22 – 23.



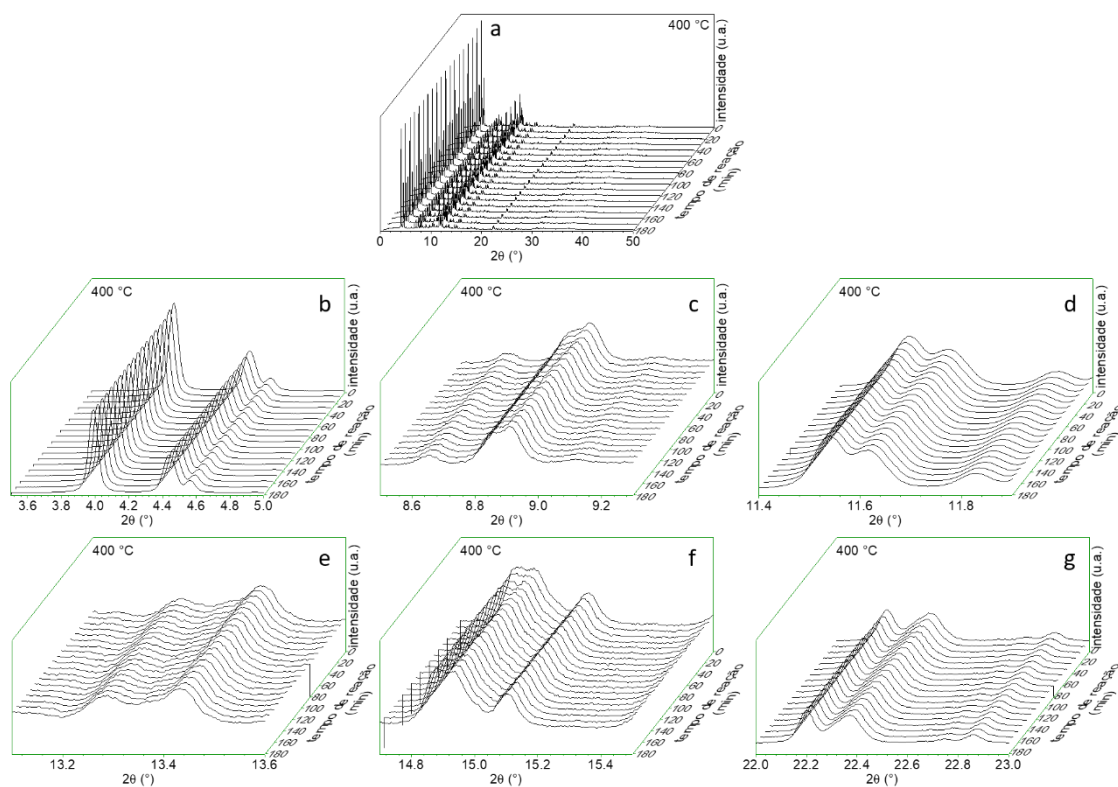
APÊNDICE D – DRX OPERANDO $T_{\text{REAÇÃO}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, (SI/AL = 15, TOS = 3 H)

Figura AD - (a) DRX *operando* relacionado para a reação ETO a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Faixas $2\theta\text{ }(^{\circ})$ observadas: (b) 3,5 – 5. (c) 8,5 – 9,3. (d) 11,4 – 11,9. (e) 13,1 – 13,6. (f) 14,7 – 15,5. (g) 22 – 23.



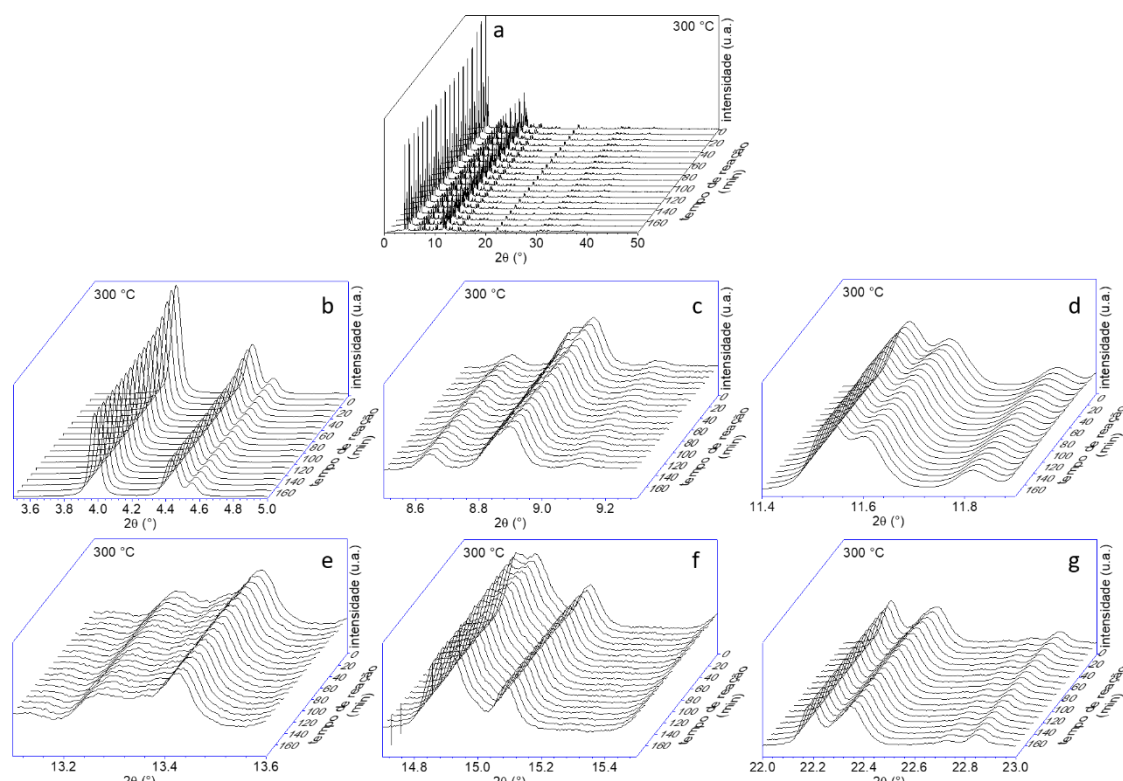
APÊNDICE E – DRX OPERANDO $T_{\text{REAÇÃO}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (SI/AL = 15, TOS = 3 H)

Figura AE - (a) DRX *operando* relacionado para a reação ETO a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Faixas $2\theta\text{ (}^{\circ}\text{)}$ observadas: (b) 3,5 – 5. (c) 8,5 – 9,3. (d) 11,4 – 11,9. (e) 13,1 – 13,6. (f) 14,7 – 15,5. (g) 22 – 23.



APÊNDICE F – DRX OPERANDO $T_{\text{REAÇÃO}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, (SI/AL = 15, TOS = 3 H)

Figura AF - (a) DRX *operando* relacionado para a reação ETO a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Faixas 2θ ($^{\circ}$) observadas: (b) 3,5 – 5. (c) 8,5 – 9,3. (d) 11,4 – 11,9. (e) 13,1 – 13,6. (f) 14,7 – 15,5. (g) 22 – 23.



APÊNDICE G – DRX OPERANDO $T_{\text{REAÇÃO}} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, (SI/AL = 15, TOS = 3 H)

Figura AG - (a) DRX *operando* relacionado para a reação ETO a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Faixas $2\theta\text{ }(^{\circ})$ observadas: (b) 3,5 – 5. (c) 8,5 – 9,3. (d) 11,4 – 11,9. (e) 13,1 – 13,6. (f) 14,7 – 15,5. (g) 22 – 23.

